

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081137

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C08F212/14
C08F299/00
C08L 25/18
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-262653

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.09.1999

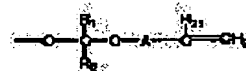
(72)Inventor : FUJIE HIROTOSHI
SOKI TORU
URANO FUMIYOSHI

(54) NOVEL POLYMER AND RESIST COMPOSITION

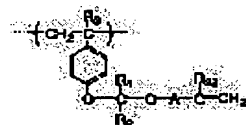
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer useful as a polymer used for producing semiconductor elements and the like by bringing the polymer to contain a monomer hanging a functional group having both properties of being removed by the action of an acid and radically crosslinked in a molecule as a constituent unit.

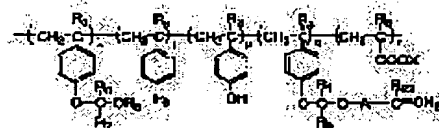
SOLUTION: A novel polymer, e.g. expressed by formula III [R1 is H or an alkyl; R2 is an alkyl, an aralkyl, a (substituted) aryl or the like; R23 is H or methyl; R3 is H or methyl; A is a spatter; R5 is H or the like; R6 is an alkyl or the like; R7 is an alkyl or the like; R8 is an aralkyl or the like; R9 is H, an alkyl or the like; X is an alkyl or the like; p, q and are each a natural number; k and r are each 0 or a natural number; $0 \leq k/k+1+p+q+r \leq 0.06$] is obtained by bringing the polymer to contain a monomer hanging a functional group having both properties of being removed by the action of the acid and radically cross-linked, e.g. a group expressed by formula X, e.g. a unit expressed by formula II (e.g. p-1-aryloxyethoxystyrene and the like) as a constituent unit.



I



II



[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81137

(P 2 0 0 1 - 8 1 1 3 7 A)

(43) 公開日 平成13年 3 月 27 日 (2001. 3. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F212/14		C08F212/14	2H025
299/00		299/00	4J002
C08L 25/18		C08L 25/18	4J027
G03F 7/004	501	G03F 7/004	4J100
7/039	601	7/039	601

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全34頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-262653	(71) 出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年 9 月 16 日 (1999. 9. 16)	(72) 発明者	藤江 啓利 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	左右木 徹 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	浦野 文良 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なポリマー及びレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 紫外線、特に300 nm以下の遠紫外線光、KrFエキシマレーザ光等に対して高透明性を有し、これ等光源による露光や電子線、軟X線照射に対して高い感度を有し、耐熱性や基板密着性に優れ、高解像性能を有し、パターン形状が経時的に変動せずに精度の高いパターンが得られ、基板依存性がなく、裾引きやスカムが発生しないことはもとより、特に近年の0.15μmルールを利用した超微細化において顕著になっているパターン側壁及び表層の荒れ及び近接効果の影響を改善したポリマー及びこれを用いたレジスト組成物の提供。

【解決手段】 分子内に酸の作用で離脱する性質及びラジカル的に架橋する性質を併せ持つ官能基を懸垂するモノマー単位を構成単位として含んでなるポリマー。

【特許請求の範囲】

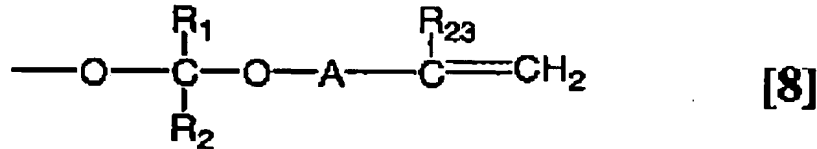
【請求項1】 分子内に酸の作用で離脱する性質及びラジカル的に架橋する性質を併せ持つ官能基を懸垂するモノマー単位を構成単位として含んでなるポリマー。

【請求項2】 モノマー単位が、フェノール性水酸基に

酸の作用で離脱する性質及びラジカル的に架橋する性質を併せ持つ官能基が置換導入されたものである請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 官能基が下記一般式〔8〕

〔化1〕

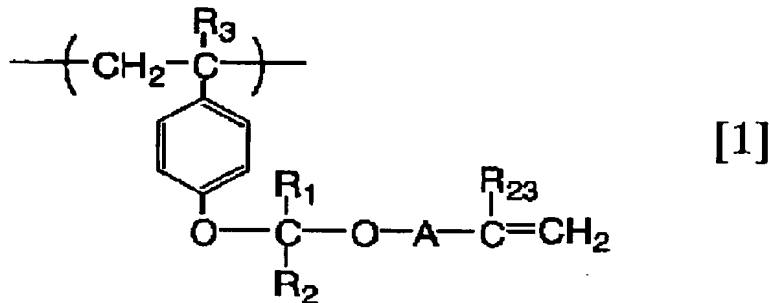


〔式中、 R_1 は水素原子、アルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アラルキル基、又は置換されていても良いアリール基を表し、又、 R_1 と R_2 とでアルキレン鎖を形成していても良く、 R_{23} は水素原子又はメチル基を表し、A

はスペーサーを表す。〕で示されるものである請求項1記載のポリマー。

【請求項4】 モノマー単位が下記一般式〔1〕

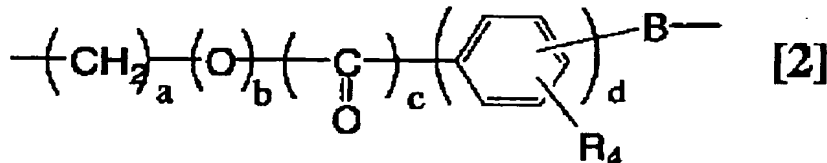
〔化2〕



〔式中、A、 R_1 、 R_2 及び R_{23} は前記と同じであり、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。〕で示されるものである請求項1記載のポリマー。

【請求項5】 スペーサーが下記一般式〔2〕

〔化3〕

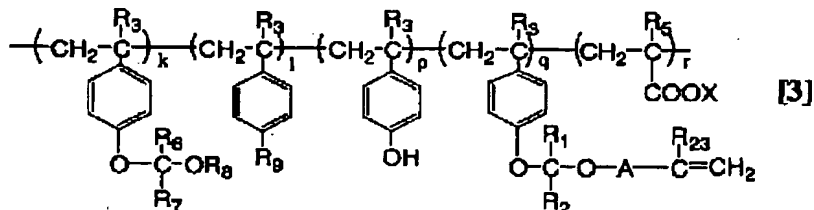


〔式中、 R_4 は水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、Bは単結合、 ---O--- 又は $\text{---}\left(\text{CH}_2\right)_e\text{---}$ を表し、aは0又は1～4であり、bは0又は1であり、cは0又は1であり、dは0又は1であり、eは1～2で

ある。〕を表す。〕である請求項3記載のポリマー。

【請求項6】 下記一般式〔3〕

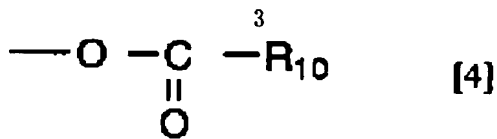
〔化4〕



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_{23} は前記と同じであり、 R_4 は水素原子又はメチル基を表し、 R_6 は水素原子又はアルキル基を表し、 R_7 はアルキル基、アラルキル基、又は置換されていても良いアリール基を表し、 R_6 と R_7 とでアルキレン鎖を形成していても良く、 R_8 はアルキル基又はアラルキル基を表し、 R_9 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テ

トラヒドロフラニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ペントキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、又は下記一般式〔4〕

〔化5〕

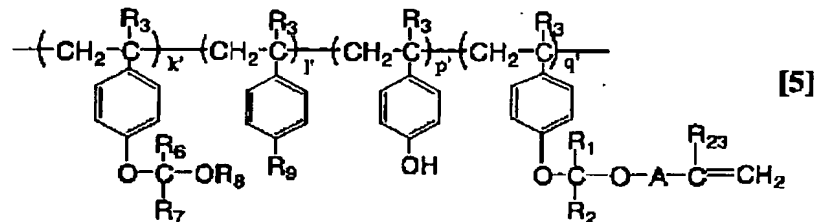


(式中、 R_{10} はアルキル基又は置換されていても良いアリール基を表す。)を表し、 X はアルキル基、有橋脂環式炭化水素基又はラクトン基を表し、 p 、 q 及び l は自

然数を表し、 k 及び r は0又は自然数を表す(但し、 $0 \leq k/k+l+p+q+r \leq 0.60$ であり、 $0 < q/k+l+p+q+r \leq 0.40$ であり、 $0 < l/k+l+p+q+r \leq 0.30$ である。)]で示される請求項1記載のポリマー。

【請求項7】 下記一般式[5]

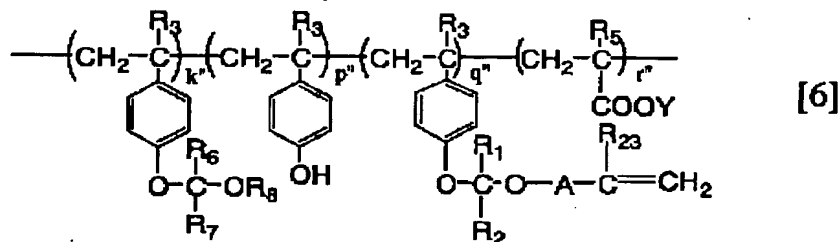
【化6】



【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{13} 及び A は前記と同じであり、 p' 、 q' 及び l' は自然数を表し、 k' は0又は自然数を表す(但し、 $0 \leq k'/k'+l'+p'+q' \leq 0.60$ であり、 $0 < q'/k'+l'+p'+q' \leq 0.40$ であり、且つ $0 < l'/k'+l'+p'+q' \leq 0.30$ である。)]で示される請求項1記載のポリマー。

【請求項8】 下記一般式[6]

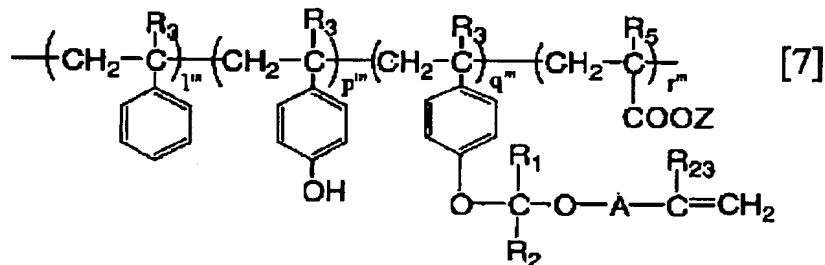
【化7】



【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{13} 及び A は前記と同じであり、 Y はアルキル基、有橋脂環式炭化水素基、又はラクトン基を表し、 p'' 及び q'' は自然数であり、 k'' 及び r'' は0又は自然数である(但し、 $0 \leq k''/k''+p''+q''+r'' \leq 0.60$ であり、 $0 < q''/k''+p''+q''+r'' \leq 0.40$ であり、且つ $0 < r''/k''+p''+q''+r'' \leq 0.30$ である。)]で示される請求項1記載のポリマー。

【請求項9】 下記一般式[7]

【化8】



【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_{13} 及び A は前記と同じであり、 Z はtert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基又はメバロラクトン基を表し、 l''' 、 p''' 、 q''' 及び r''' は自然数である(但し、 $0.10 \leq l'''/l'''+p'''+q'''+r''' \leq 0.30$ であり、 $0 < q'''/l'''+p'''+q'''+r''' \leq 0.40$ であり、且つ $0.05 \leq r'''/l'''+p'''+q'''+r''' \leq 0.30$ である。)]で示される請求項1記載のポリマー。

【請求項10】 重量平均分子量が3,000~50,000である請求項1~9の何れかに記載のポリマー。

【請求項11】 分散度が1.0~3.0である請求項1~9の何れかに記載のポリマー。

【請求項12】 重量平均分子量が3,000~50,000であり、分散度が1.0~3.0である請求項1~9の何れかに記載のポリマー。

【請求項13】 請求項1~12の何れかに記載のポリマーが含まれるポリマー成分を使用する化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項14】 請求項1～12の何れかに記載のポリマーが含まれるポリマー成分、感放射線照射により酸を発生する感光性化合物、ラジカル発生剤及び溶媒を含んで成る化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項15】 請求項6、7、8及び9記載のポリマーから選ばれる2種以上のポリマー、感放射線照射により酸を発生する感光性化合物、ラジカル発生剤及び溶媒を含んで成る化学増幅型ポジレジスト組成物。

【請求項16】 更に塩基性化合物を含んでなる請求項14又は15記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子等の製造に於いて使用されるレジスト組成物用ポリマー、更に詳しくは露光エネルギーとして300 nm以下の遠紫外線、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4 nm)等や電子線等を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト組成物を調製するために有用なポリマー並びにこれらポリマーを用いたレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外線光(300 nm以下)、KrFエキシマレーザ光(248 nm)の利用が開始され、更にArFエキシマレーザ光(193 nm)、F₂エキシマレーザ光(157 nm)などが検討されている。しかしながら、特に遠紫外線光やKrFエキシマレーザ光を利用して0.15 μm以下の超微細なパターンを形成する場合、量産技術に適した実用性の高いポリマーを使用したレジスト組成物は未だ適当なものが見出されていない。

【0003】遠紫外線光やKrFエキシマレーザ光を光源とするレジスト組成物としては、露光エネルギー量を低減させる方法として提唱[H. Ito等, Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983年)]された化学増幅型レジスト組成物が普及してきており、このため酸の作用により化学変化を受け易い官能基を有するポリマーが主として使用され、この目的に使用されるポリマーがこれ迄多く報告されているが、何れも実用上、多くの課題を抱えている。

【0004】即ち、初期の報告「例えば、特公平2-27660号公報(米国特許第4491628号)；特開昭62-115440号公報(米国特許第4603101号)；特開平2-25850号公報；Y. Jian等, Polym. Mater. Sci. & Eng., 66, 41 (1992年)等」では、フェノールエーテル系ポリマー及びカルボン酸系ポリマーが報告されている。しかしながら、例えばポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)、ポリ(p-イソプロペニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル)、

ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/スルホン)、ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン)、ポリ(p-l-メトキシエトキシスチレン)、ポリ(p-l-フェノキシエトキシスチレン)等のフェノールエーテル系のポリマーは何れも基板との密着性が不良で現像時に膜剥がれし易く、耐熱性も乏しいため、これ等ポリマーを使用したレジスト組成物は良好なパターンが得られない。又、カルボン酸系のポリマー、例えばポリ(p-ビニル安息香酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ビニル安息香酸テトラヒドロピラニル)等のポリマーは、ベンゾイル基に起因して248 nm付近の光透過性が不十分なためにこれ等ポリマーを用いたレジスト組成物は解像性が不良である。又、ポリ(メタクリル酸 tert-ブチル)等のアクリル酸エステル系のポリマーは、耐熱性不良、ドライエッチング耐性不良のためにこれ等ポリマーを用いたレジスト組成物は実用的には使用出来ない等の問題がある。

【0005】この他、例えば特公平3-44290号公報等ではケイ素含有ポリマー[例えば、ポリ(p-トリメチルシリルオキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブチルジメチルシリルオキシスチレン)等]が報告されているが、これ等ポリマーを使用したレジスト組成物には、感度が低い、ケイ素含有のためアッシングでレジスト残渣が完全に除去出来ない等の問題があり実用化は困難であった。

【0006】開発が進むにつれて上記の欠点を改良したポリマーとして、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)【特開平2-209977号公報；特開平3-206458号公報】、ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)【特許第2675138号公報(欧州特許第342498号)；特開平2-161436号公報；特開平3-83063号公報】、又はポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)【特開平2-62544号公報；特開平4-211258号公報(米国特許第5350660号；欧州特許第440374号)】等が報告されている。しかしながら、これ等ポリマーを使用したレジスト組成物は解像性能などの要求性能を達成出来ず、又、実用化に際して議論されたDelay Timeの問題点【レジスト塗布から露光迄の間、又は露光から加熱処理(PEB)迄の間の時間経過により寸法が変動したり、パターン形状が劣化する問題】及び基板依存性の問題点【半導体基板としてはSiO₂、Si₃N₄、Ti₃N₄、BPSG又はポリシリコン等が使用されるがこれ等基板の違いによりパターン形状が不良になる問題】等が克服出来なかった。

【0007】その後、保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマー、例えばポリ(p-メトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)【特開平2-161436号公報；特開平4-219757号公報(欧州特許第447868号)；特開平5-281745号公報(欧州公開特許553737号公報)；特開平3-282550号公報等】、ポリ(p-l-エトキ

10

20

30

40

50

シエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ
(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロ
キシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン
/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)、ポリ
(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチ
レン/フマロニトリル) [何れも特開平5-249682号公報
(欧州公開特許第520642号公報)] 及びポリ(p-tert-
ブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

【特開平8-253528号公報】等が報告されているが、これ
等ポリマーを使用した場合、何れも耐熱性不良、基板依
存性不良の問題やスカムの発生 [現像時の溶け残り、エ
ッチングの際に下地基板に転写されるので問題になる]
及び現像液の溶解速度差が大きいためにパターン側壁及
び表層の荒れが目立つ、近接効果の影響が大きい等の問
題を抱えている。

【0008】又、特許第2942167号(米国特許第5558971
号; 欧州公開特許第704762号公報)では、例えばポリ
(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシ
スチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ
エトキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシ
スチレン/p-ヒドロキシスチレン)等のポリマーが報告
されているが、基板依存性不良の問題、スカムの発生及
びパターン側壁及び表層の荒れや近接効果の影響が大き
い等の問題を未だ抱えている。

【0009】この他、ポリマー分子内又は分子間で部分
的にアセタール基で架橋したポリマー [例えば、特開平
8-305025号公報; 特開平10-207066号公報; 特開平10-31
310号公報; 特開平10-265524号公報; 特開平11-190904
号公報等] や末端ビニル基を懸垂するポリマー [例え
ば、特開平5-265213号公報; 特開平11-231541号公報
等] 等が報告されている。しかしながら、アセタール基
で部分架橋したポリマーは耐熱性は向上するが解像性能
が低下し、0.15 μ m以下の微細加工には不向きである。
又、架橋させている事に起因して貯蔵時にゲル化した
り、又、現像時に膨潤して寸法変動したり現像欠陥が発
生するなどの問題を抱えている。又、露光部は架橋して
いないアセタール基を有するポリマーと同じ化学増幅の
メカニズムのため、パターン側壁及び表層の荒れは解消
出来ない。又、末端ビニル基を懸垂するポリマーの場合
は架橋による耐熱性の向上が期待出来るが、露光部と未
露光部の区別が無く何れの部位も架橋するため解像性能

不良、スカムが発生し易い、現像後の膨潤によりパター
ン形状不良である等の問題を抱えている。このように化
学増幅型レジストに使用されるポリマーは開発初期に見
られた、ポリマーの耐熱性が不良である、基板密着性が
不良である、光透過性が不良である等の課題は改善され
てきたが、寸法の微細化に伴う性能向上の要求に対し
て、解像性能が不十分である、DOFが不足する、経時
的にパターン寸法が変動したり、パターン形状が劣化す
る、パターン形状に裾引きやスカムが発生する、パター
ン側壁や表層の荒れが酷い、基板依存性がある等の問題
点を未だ有しており、特に光学的に限界に近い0.15 μ m
以下の超微細化への使用を考慮した場合、パターン側壁
や表層の荒れや近接効果の影響が顕著になり、実用上満
足できるポリマーは無い。従って、これ等の問題点を改
善したポリマー及びそのポリマーを用いたレジスト組成
物が渴望されている現状にある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記した如き状況に鑑
み本発明が解決しようとする課題は、紫外線、特に300
nm以下の遠紫外線光、KrFエキシマレーザ光等に対
して高透明性を有し、これ等光源による露光や電子線、
軟X線照射に対して高い感度を有し、耐熱性や基板密着
性に優れ、高解像性能を有し、パターン形状が経時的に
変動せずに精度の高いパターンが得られ、基板依存性が
なく、裾引きやスカムが発生しない事はもとより、特に
近年の0.15 μ mルールを利用した超微細化において顕著
になっているパターン側壁及び表層の荒れ及び近接効果
の影響を改善した実用的なポリマー及びそれを用いた実
用的なレジスト組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決
する目的でなされたものであり、下記の構成から成る。

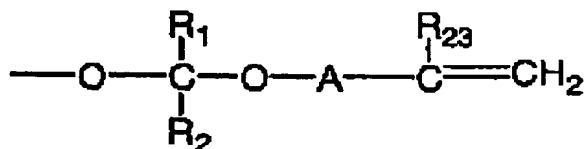
『1. 分子内に酸の作用で離脱する性質及びラジカル的
に架橋する性質を併せ持つ官能基を懸垂するモノマー単
位を構成単位として含んでなるポリマー、更に詳しく
は、当該モノマー単位が、フェノール性水酸基に上記官
能基が置換導入されたものである上記ポリマー。』

これらのより具体的態様は以下の通りである。

1-(1) 当該官能基が下記一般式 [8]

【0012】

[化9]



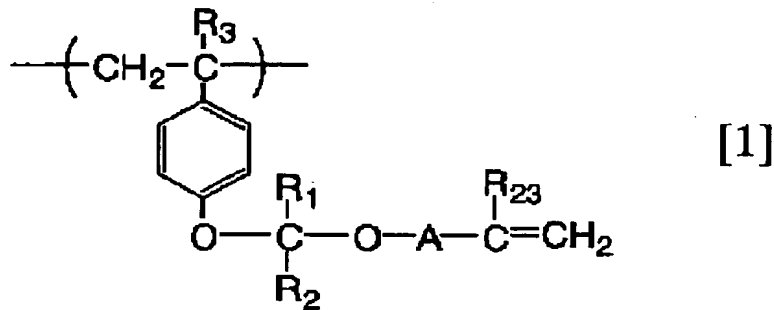
[8]

【0013】 [式中、R₁は水素原子、アルキル基を表
し、R₂はアルキル基、アラルキル基、又は置換されて
いても良いアリール基を表し、又、R₁とR₂とでアルキ

レン鎖を形成していても良く、R₂₃は水素原子又はメチ
ル基を表し、Aはスペーサーを表す。] で示されるもの
であるポリマー。

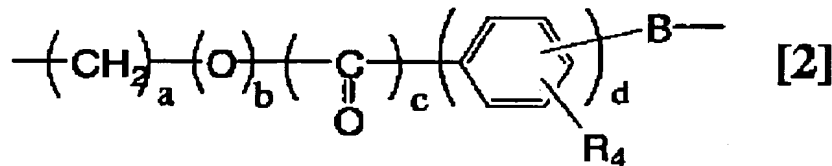
1-(2) モノマー単位が下記一般式 [1]
[0014]

[化10]



[0015] [式中、A、R₁、R₂及びR₂₃は前記と同じであり、R₃は水素原子又はメチル基を表す。] で示されるものであるポリマー

1-(3) Aで示されるスペーサーが下記一般式[2]
[0016]
[化11]



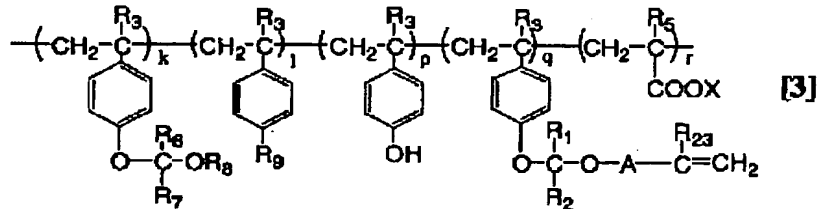
[0017] (式中、R₁は水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、Bは単結合、-O-又は-(CH₂)_eを表し、aは0又は1~4であり、bは0又は1であり、cは0又は1であり、dは0又は1であり、

eは1~2である。)を表す。] で示されるポリマー。

1-(4) 下記一般式 [3]

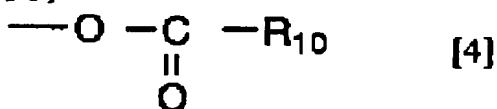
[0018]

[化12]



[0019] [式中、R₁、R₂、R₃及びR₂₃は前記と同じであり、R₄は水素原子又はメチル基を表し、R₅は水素原子又はアルキル基を表し、R₆はアルキル基、アラルキル基、又は置換されていても良いアリール基を表し、R₈とR₇とでアルキレン鎖を形成していても良く、R₉はアルキル基又はアラルキル基を表し、R₁₀は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ペン

トキシカルボニルオキシ基、又は下記一般式 [4]
[0020]
[化13]



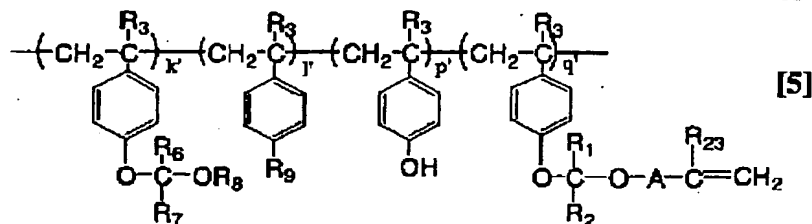
1-(5) 下記一般式 [5]

[0022]

[化14]

11

12



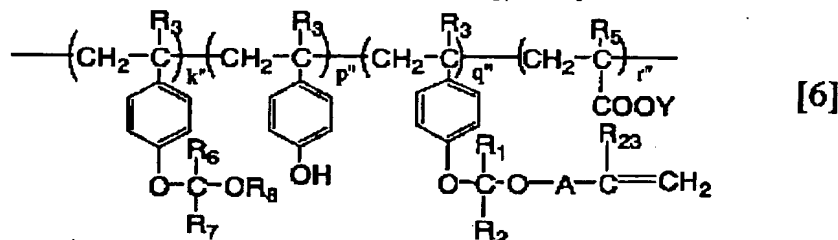
【0023】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{23} 及びAは前記と同様であり、 p' 、 q' 及び l' は自然数を表し、 k' は0又は自然数を表す(但し、 $0 \leq k' / k' + l' + p' + q' \leq 0.60$ であり、 $0 < q' / k' + l' + p' + q' \leq 0.40$ であり、且つ $0 < l' / k' +$

$l' + p' + q' \leq 0.30$ である。)〕で示されるポリマー。

10 1-(6) 下記一般式〔6〕

【0024】

〔化15〕



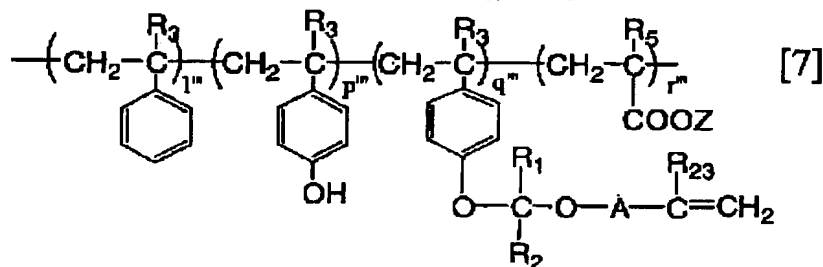
【0025】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{23} 及びAは前記と同じであり、Yはアルキル基、有橋脂環式炭化水素基、又はラクトン基を表し、 p'' 及び q'' は自然数であり、 k'' 及び r'' は0又は自然数である(但し、 $0 \leq k'' / k'' + p'' + q'' + r'' \leq 0.60$ であり、 $0 < q'' / k'' + p'' +$

20 $q'' + r'' \leq 0.40$ であり、且つ $0 \leq r'' / k'' + p'' + q'' + r'' \leq 0.30$ である。)〕で示されるポリマー。

1-(7) 下記一般式〔7〕

【0026】

〔化16〕



【0027】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_{23} 及びAは前記と同じであり、Zはtert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基又はメバロラクトン基を表し、 l''' 、 p''' 、 q''' 及び r''' は自然数である(但し、 $0.10 \leq l''' / l''' + p''' + q''' + r''' \leq 0.30$ であり、 $0 < q''' / l''' + p''' + q''' + r''' \leq 0.40$ であり、且つ $0.05 \leq r''' / l''' + p''' + q''' + r''' \leq 0.30$ である。)〕で示される繰り返し単位を有するポリマー。

2. 上記1-(1)乃至1-(7)の何れかのポリマーが含まれるポリマー成分と、感放射線照射により酸を発生する感光性化合物と、ラジカル発生剤と、溶媒と更に必要に応じて使用される塩基性化合物とを構成成分とする化学増幅型ポジレジスト組成物。】

【0028】

【発明の実施の形態】 上記一般式〔1〕、〔3〕、

〔5〕、〔6〕、〔7〕及び〔8〕に於いて、 R_1 及び R_2 で示されるアルキル基としては炭素数1~6のものが好ましく、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0029】一般式〔1〕、〔3〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕及び〔8〕に於いて、 R_1 で示されるアルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルネフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0030】一般式〔1〕、〔3〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕及び〔8〕に於いて、 R_2 で示される置換されていても良いアリール基におけるアリール基としてはフェ

ニル基、ナフチル基等が挙げられ、またその置換基としては、直鎖状又は分枝状のアルキル基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）や直鎖状又は分枝状のアルコキシ基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等）が挙げられる。

【0031】又、 R_1 と R_2 とで形成されるアルキレン鎖 10 としては炭素数2～5であるものが挙げられる。

【0032】一般式〔2〕に於いて、 R_4 で示されるアルキル基としては炭素数1～4のものが好ましく、直鎖状又は分枝状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【0033】一般式〔2〕に於いて、 R_4 で示されるアルコキシ基としては炭素数1～4のものが好ましく、直鎖状又は分枝状のいずれでもよく、例えばメトキシ基、 20 エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0034】一般式〔3〕、〔5〕及び〔6〕に於いて、 R_5 、 R_7 、 R_8 及び R_9 で示されるアルキル基としては炭素数1～6のものが好ましく、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル 30 基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0035】一般式〔3〕及び〔5〕に於いて、 R_9 で示されるアルコキシ基としては炭素数1～6のものが好ましく、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0036】一般式〔3〕、〔5〕及び〔6〕に於いて、 R_7 及び R_8 で示されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルネフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0037】一般式〔3〕、〔5〕及び〔6〕に於いて、 R_7 で示される置換されていても良いアリール基に 50

おけるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、またその置換基としては、直鎖状又は分枝状のアルキル基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）や直鎖状又は分枝状のアルコキシ基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等）が挙げられる。

【0038】又、 R_5 と R_7 とで形成されるアルキレン鎖としては炭素数2～5であるものが挙げられる。

【0039】一般式〔3〕に於いて、 X で示されるアルキル基としては炭素数1～7のものが好ましく、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0040】一般式〔3〕に於いて、 X で示される有橋脂環式炭化水素基としては炭素数7～12のものが好ましく、例えばトリシクロ〔5.2.1.0^{2,4}〕デカニル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、アダマンタニル基等が挙げられる。

【0041】一般式〔3〕に於いて、 X で示されるラクトン基としては、例えば γ -ブチロラクトン-2-イル基、 γ -ブチロラクトン-3-イル基、3-メチル γ -ブチロラクトン-2-イル基、3-メチル γ -ブチロラクトン-3-イル基、4,4-ジメチル γ -ブチロラクトン-2-イル基、4-エチル-4-メチル γ -ブチロラクトン-2-イル基、メバロラクトニル基等が挙げられる。

【0042】一般式〔4〕に於いて、 R_{10} で示されるアルキル基としては、炭素数1～6のものが好ましく、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0043】一般式〔4〕に於いて、 R_{10} で示される置換されていても良いアリール基におけるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、またその置換基としては、直鎖状又は分枝状のアルキル基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）や直鎖状

又は分枝状のアルコキシ基（好ましくは炭素数が1～4である、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等）が挙げられる。

【0044】一般式〔6〕に於いて、Yで示されるアルキル基としては炭素数1～7のものが好ましく、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0045】一般式〔6〕に於いて、Yで示される有橋脂環式炭化水素基としては炭素数7～12のものが好ま

しく、例えばトリシクロ〔5.2.1.0^{1,4}〕デカニル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

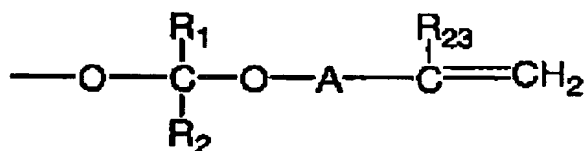
【0046】一般式〔6〕に於いて、Yで示されるラクトン基としては、例えばγ-ブチロラクトン-2-イル基、γ-ブチロラクトン-3-イル基、3-メチル-γ-ブチロラクトン-2-イル基、3-メチル-γ-ブチロラクトン-3-イル基、4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン-2-イル基、4-エチル-4-メチル-γ-ブチロラクトン-2-イル基、メバロラクトニル基等が挙げられる。

【0047】本発明のポリマーは、酸の作用がおよぶ部位では極めて容易に保護基が脱離してフェノール性水酸基となると共に酸の作用が及ばない部位では加熱により容易に分子内、又は分子間で架橋する、下記一般式

〔8〕

【0048】

〔化17〕



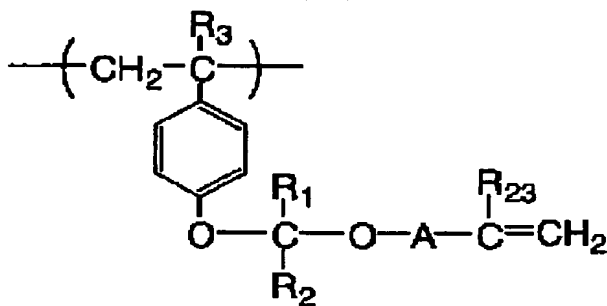
〔8〕

【0049】（式中、R₁、R₂及びAは前記と同じ。）で示される官能基[例えば、アリールオキシアルコキシ基、アリールオキシアルコキシアルコキシ基、アリールフェノキシアルコキシアルコキシ基、アリール置換フェノキシアルコキシアルコキシ基、エテニルオキシフェノキシア

ルコキシアルコキシ基等]を有するモノマー単位、即ち、下記一般式〔1〕

【0050】

〔化18〕



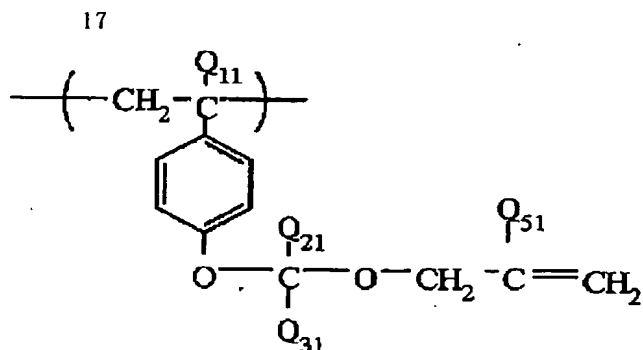
〔1〕

【0051】（式中、R₁、R₂、R₃及びAは前記と同じ。）で示されるモノマー単位を有することが最大の特徴である。これらの官能基のより具体的な例としては、
40 例えば以下の一般式〔31〕～〔36〕で示されるもの

が挙げられる。

【0052】

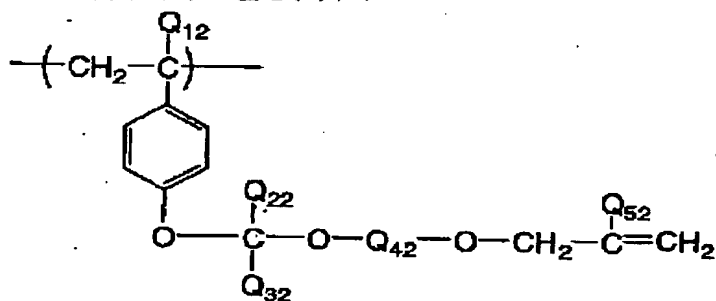
〔化19〕



[31]

【0053】（式中、Q₁₁は水素原子又はメチル基を、Q₂₁は水素原子又はメチル基を、Q₃₁は炭素数1～4のアルキル基を、Q₅₁は水素原子又はメチル基を示す）、

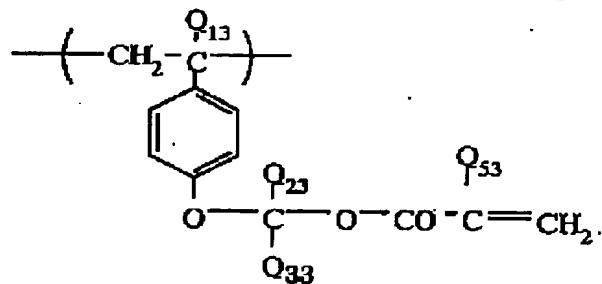
【0054】
【化20】



[32]

【0055】（式中、Q₁₂は水素原子又はメチル基を、Q₂₂は水素原子又はメチル基を、Q₃₂は炭素数1～4のアルキル基を、Q₄₂は炭素数1～4のアルキレン鎖を、

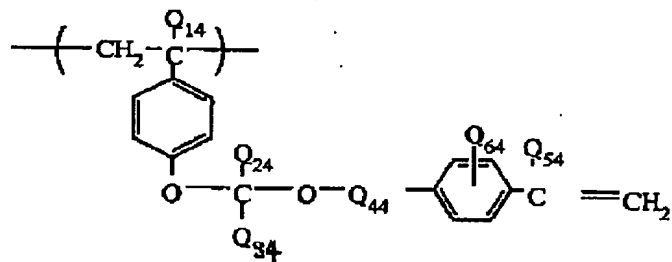
Q₅₂は水素原子又はメチル基を示す）、
【0056】
【化21】



[33]

【0057】（式中、Q₁₃は水素原子又はメチル基を、Q₂₃は水素原子又はメチル基を、Q₃₃は炭素数1～4のアルキル基を、Q₅₃は水素原子又はメチル基を示す）、

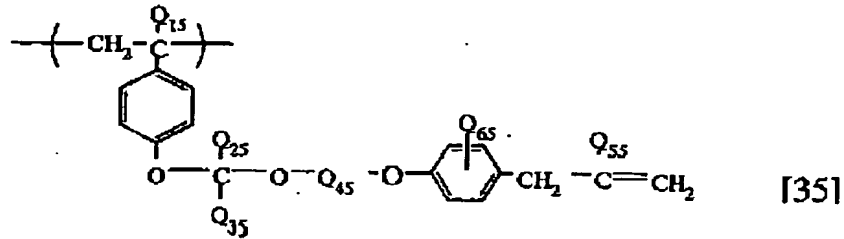
【0058】
【化22】



[34]

【0059】（式中、Q₁₄は水素原子又はメチル基を、Q₂₄は水素原子又はメチル基を、Q₃₄は炭素数1～4のアルキル基を、Q₄₄は炭素数1～4のアルキレン鎖を、Q₅₄は水素原子又はメチル基を、Q₆₄は水素原子又はメ

トキシ基を示す）、
【0060】
【化23】

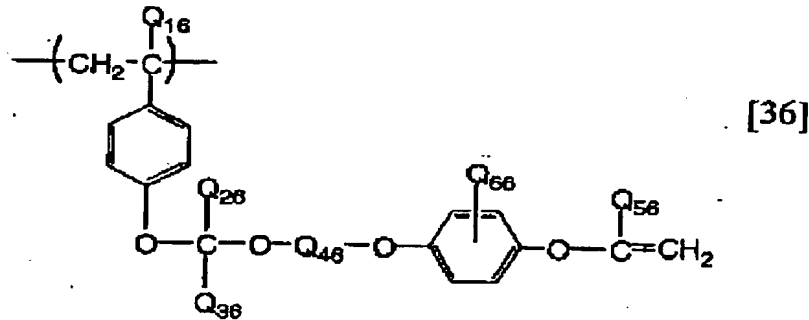


【0061】（式中、Q15は水素原子又はメチル基を、
Q25は水素原子又はメチル基を、Q35は炭素数1～4の
アルキル基を、Q45は炭素数1～4のアルキレン鎖を、
Q55は水素原子又はメチル基を、Q65は水素原子又はメ

トキシ基を示す）。

【0062】

【化24】



【0063】（式中、Q16は水素原子又はメチル基を、
Q26は水素原子又はメチル基を、Q36は炭素数1～4の
アルキル基を、Q46は炭素数1～4のアルキレン鎖を、
Q56は水素原子又はメチル基を、Q66は水素原子又はメ

チル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

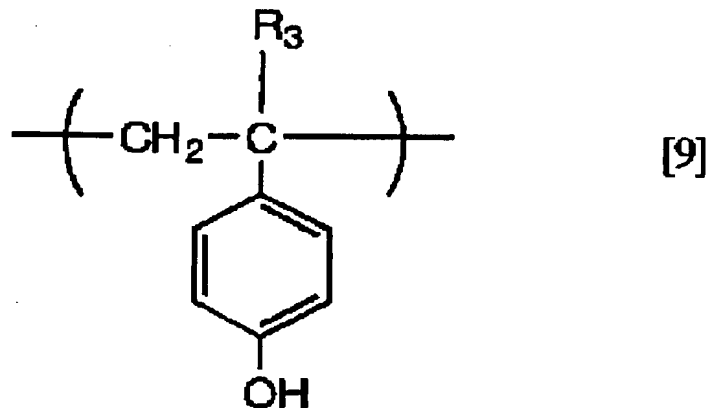
【0065】一般式【32】に於いてQ42で、一般式
【34】に於いてQ44で、一般式【35】に於いてQ45
で、及び一般式【36】に於いてQ46で示されるアルキ
レン鎖としては炭素数1～5である例えば、メチレン
鎖、エチレン鎖、トリメチレン鎖、テトラメチレン鎖、
ペンタメチレン鎖等が挙げられる。

【0064】一般式【31】に於いてQ31で、一般式
【32】に於いてQ32で、一般式【33】に於いてQ33
で、一般式【34】に於いてQ34で、一般式【35】に
於いてQ35で、及び一般式【36】に於いてQ36で示さ
れるアルキル基としては、炭素数1～4のものが好まし
く、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよく、例えば
メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、
シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブ

【0066】本発明においては、上記のモノマー単位に
加えて更に、基板密着性及び耐熱性を良好にする、下記
一般式【9】

【0067】

【化25】

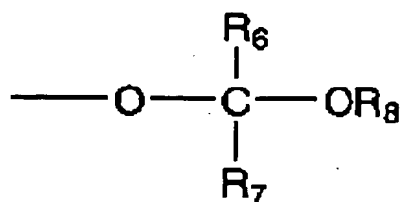


【0068】（式中、R₃は前記と同じ。）で示される
モノマー単位、酸の作用により極めて容易に保護基が脱

離してフェノール性水酸基となる、下記一般式【10】

【0069】

【化 2 6】



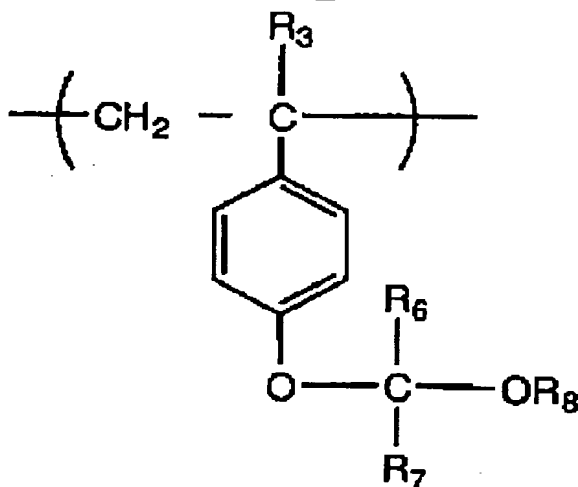
[10]

【0070】（式中、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。）で示される官能基[例えば、アルコキシアルコキシ基、アラルキルオキシアルコキシ基、アルコキシ-1-フェニルアルコキシ基、アルコキシ-1-置換フェニルアルコキシ基、アラルキルオキシ-1-フェニルアルコキシ基又はアラルキルオキシ-1-置換フェニルアルコキシ基

等]を有する事により解像性能を向上させたり、DOFを向上させる目的で必要に応じて使用されるモノマー単位、即ち、下記一般式[11]

【0071】

【化 2 7】



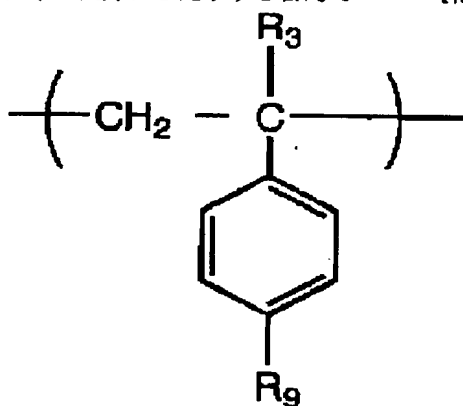
[11]

【0072】（式中、 R_3 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。）で示されるモノマー単位、露光部の現像速度を抑制して側壁形状を良好にしたり、近接効果の影響を抑制したり、マスクリニアリティを良好にしたりする目的で

必要に応じて使用されるモノマー単位、即ち、下記一般式[12]

【0073】

【化 2 8】



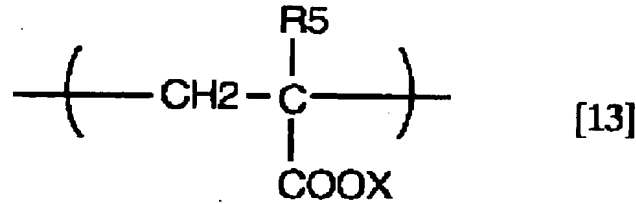
[12]

【0074】（式中、 R_3 及び R_9 は前記と同じ。）で示されるモノマー単位、光透過性を向上させたり、容易にパターン形状を矩形にさせる、又、酸の作用により保護基が脱離してカルボン酸を生成させる目的で必要に応じ

て使用される下記一般式[13]

【0075】

【化 2 9】

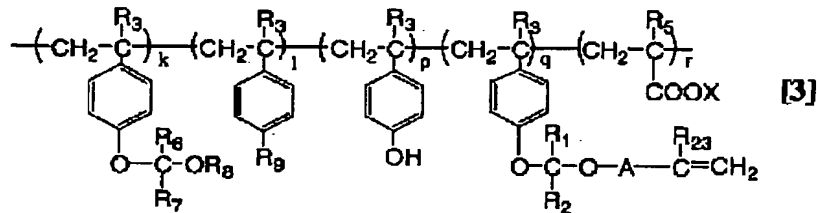


【0076】（式中、 R_5 及び X は前記と同じ。）で示されるモノマー単位等の全部または一部を含んでなるポリマーが具体的態様として挙げられ、これらポリマーの

典型例の一つとして下記一般式【3】

【0077】

【化30】



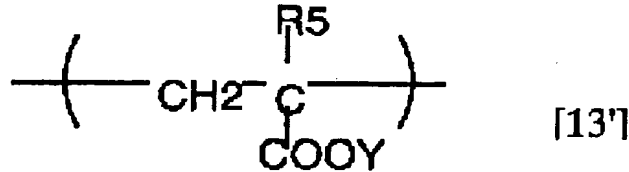
【0078】（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 A 、 X 、 k 、 l 、 p 、 q 及び r は前記と同じ。）で示されるポリマーを挙げることができる。

【0079】尚、酸の作用により保護基が脱離してカルボン酸を生成させる目的で必要に応じて使用される上記 20

一般式【13】で示されるモノマー単位の中には、下記一般式【13'】

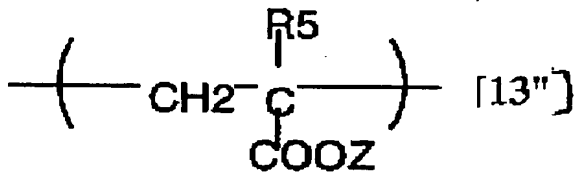
【0080】

【化31】



【0081】（式中、 R_5 及び Y は前記と同じ。）及び下記一般式【13''】

【化32】



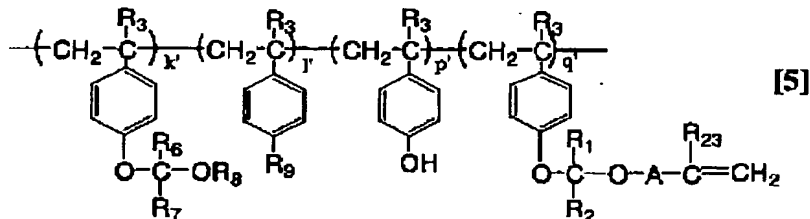
（式中、 R_5 及び Z は前記と同じ。）で示されるモノマー単位も含まれる。上記一般式【3】で示されるポリマ

ーの中でも、 $k \neq 0$ で示されるポリマーは、一般式【10】で示される官能基が既存のtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基等の官能基と比較して酸の作用で極めて容易に脱離する事に起因して解像性能の向上及び経時的なパターン寸法の維持（Delay Time）の点で極めて有利である。

【0082】上記一般式【3】で示されるポリマーには、下記一般式【5】～【7】で示されるポリマーが含まれる。

【0083】

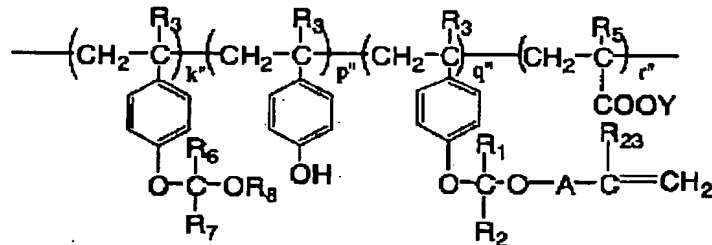
【化33】



【0084】（式中の記号は前記と同じ。）

【化34】

【0085】

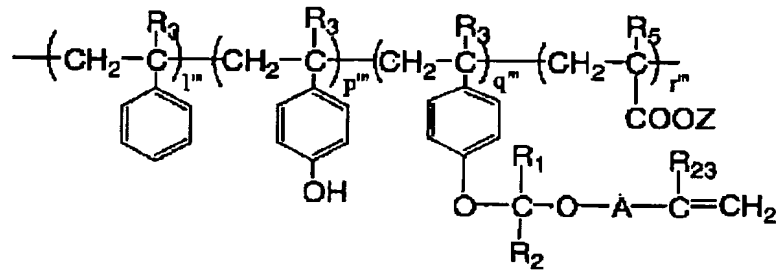


[6]

【0086】（式中の記号は前記と同じ。）

【化35】

【0087】



[7]

【0088】（式中の記号は前記と同じ。）

一般式〔1〕で示されるモノマー単位としては、例えば
 p-1-アリルオキシエトキシスチレン、p-1-アリルオキシ
 プロボキシスチレン、p-1-アリルオキシブトキシスチレン、
 p-1-（4-アリルオキシブトキシ）エトキシスチレン、
 p-1-（4-アリルオキシブトキシ）プロボキシスチレン、
 p-1-アリルオキシエトキシ- α -メチルスチレン、p-
 1-（4-エテニルフェニルメトキシ）エトキシスチレン、
 p-1-（4-エテニルフェニルメトキシ）プロボキシスチレン、
 p-1-（4-エテニルフェニルメトキシ）-1-メチルエ
 トキシスチレン、p-1-〔2-（4-エテニルフェノキシ）エ
 トキシ〕エトキシスチレン、p-1-〔2-（4-エテニルフェ
 ノキシ）エトキシ〕-1-メチルエトキシスチレン、p-1-
 〔2-（4-エテニルフェノキシ）エトキシ〕プロボキシ
 スチレン、p-1-〔2-（4-エテニルフェノキシ）エトキシ〕
 エトキシ- α -メチルスチレン、p-1-〔2-（4-エテニル
 オキシフェノキシ）エトキシ〕エトキシスチレン、p-1-〔4
 -（4-エテニルオキシフェノキシ）ブトキシ〕エトキシ
 スチレン、p-1-〔4-（4-エテニルオキシフェノキシ）ブト
 キシ〕プロボキシスチレン、p-1-〔2-（4-エテニルオキシ
 フェノキシ）エトキシ〕-1-メチルエトキシスチレン、p
 -1-〔2-（4-エテニルオキシフェノキシ）エトキシ〕プロ
 ボキシスチレン、p-1-〔2-（4-エテニルオキシフェノ
 キシ）エトキシ〕-2-フェニルエトキシスチレン、p-1-
 〔2-（4-アリルフェノキシ）エトキシ〕エトキシスチレ
 ン、p-1-〔4-（4-アリルフェノキシ）ブトキシ〕エトキ
 シスチレン、p-1-〔4-（4-アリルフェノキシ）ブトキ
 シ〕プロボキシスチレン、p-1-〔2-（4-アリルフェノキ
 シ）エトキシ〕プロボキシスチレン、p-1-〔2-（4-アリ
 ル-2-メトキシフェノキシ）エトキシ〕エトキシスチレ
 ン、p-1-〔2-（4-アリル-2-メトキシフェノキシ）エト
 キシ〕プロボキシスチレン、p-1-アクリロイルオキシエ
 トキシスチレン、p-1-アクリロイルオキシプロボキシ

チレン、p-1-メタクリロイルオキシエトキシスチレン、
 p-1-メタクリロイルオキシプロボキシスチレン等のモノ
 マーに由来するものが挙げられるがこれ等に限定される
 ものではない。一般式〔9〕で示されるモノマー単位と
 しては、例えばp-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ
 α -メチルスチレン等のモノマーに由来するものが挙げ
 られる。

【0089】一般式〔11〕で示されるモノマー単位と
 しては、例えばp-1-メトキシエトキシスチレン、p-1-エ
 トキシエトキシスチレン、p-1-メチル-1-メトキシエト
 キシスチレン、p-1-n-プロボキシエトキシスチレン、p-
 1-イソブトキシエトキシスチレン、p-1-シクロヘキシル
 オキシエトキシスチレン、p-1-ベンジルオキシエトキシ
 スチレン、p-1-エトキシプロボキシスチレン、p-1-エト
 キシブトキシスチレン、p-1-エトキシエトキシ- α -メチ
 ルスチレン、p-1-エトキシ-2-フェニルエトキシスチレ
 ン、p-1-エトキシ-1-フェニルメトキシスチレン、p-1-
 エトキシ-1-（4-メチルフェニル）メトキシスチレン、p
 -1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン、p-1-メチ
 ル-1-メトキシエトキシ- α -メチルスチレン等のモノマ
 ーに由来するものが挙げられるがこれ等に限定されるも
 のではない。一般式〔12〕で示されるモノマー単位と
 しては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチ
 ルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-tert-ブチル
 スチレン、p-シクロヘキシルスチレン、p-メトキシスチ
 レン、p-イソプロボキシスチレン、p-tert-ブトキシ
 スチレン、p-シクロヘキシルオキシスチレン、p-テトラヒ
 ドロピラニルオキシスチレン、p-テトラヒドロフラニル
 オキシ- α -メチルスチレン、p-テトラヒドロフラニル
 オキシスチレン、p-エトキシカルボニルオキシスチレン、
 p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-tert-ブ
 トキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン、p-tert-
 ペントキシカルボニルオキシスチレン、p-tert-ブトキ

シカルボニルメトキシスチレン、p-アセチルオキシスチレン、p-アセチルオキシ- α -メチルスチレン、p-シクロヘキシルカルボニルオキシスチレン、p-ピバロイルオキシスチレン、p-ベンゾイルオキシスチレン、p-(4-メチル)ベンゾイルオキシスチレン等のモノマーに由来するものが挙げられるがこれ等に限定されるものではない。一般式 [13] で示されるモノマー単位としては、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 tert-ブチル、メタクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸1-メチルシクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニル、アクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル、メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル、アクリル酸アダマンチル、メタクリル酸アダマンチル、アクリル酸 γ -ブチロラクトン-2-イル、メタクリル酸 γ -ブチロラクトン-2-イル、アクリル酸3-メチル γ -ブチロラクトン-2-イル、メタクリル酸3-メチル γ -ブチロラクトン-2-イル、アクリル酸 4,4-ジメチル γ -ブチロラクトン-2-イル、メタクリル酸 4,4-ジメチル γ -ブチロラクトン-2-イル、アクリル酸メバロラクトニル、メタクリル酸メバロラクトニル等のモノマーに由来するものが挙げられるがこれ等に限定されるものではない。一般式 [3] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [1] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0.01~40モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの解像性能の向上、DOFの拡大、Delay Timeの解消、架橋の容易さ等の点からは 0.1~30モル%が好ましい。40モル%以上ではスカムや現像欠陥等の問題が発生する。一般式 [3] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [11] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0~60モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの解像性能の向上、DOFの拡大、Delay Timeの解消等の点からは 20~50モル%が好ましい。20モル%未満の場合は現像時のコントラスト低下に起因して解像性能の低下、DOFの縮小等があり、60モル%以上ではポリマーの耐熱性低下、現像欠陥等の問題が発生する。一般式 [5]、一般式 [6] 又は一般式 [7] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [1] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0.01~40モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの解像性能の向上、DOFの拡大、Delay Timeの解消、架橋の容易さ等の点からは 0.1~30モル%が好ましい。40モル%以上ではスカムや現像欠陥等の問題が発生する。一般式 [5] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [11] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0~60モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの解像性能

能の向上、DOFの拡大、Delay Timeの解消等の点からは 20~50モル%が好ましい。20モル%未満の場合は現像時のコントラスト低下に起因して解像性能の低下、DOFの縮小等があり、60モル%以上ではポリマーの耐熱性低下、現像欠陥等の問題が発生する。一般式 [5] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [12] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0.1~30モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの露光部の現像速度を抑制して側壁形状を良好にしたり、近接効果の影響を抑制したり、マスキリニアリティを良好にする 0.5~15モル%が好ましい。

【0090】30モル%以上ではポリマーの解像性能の低下、DOFの縮小、パターン形状不良等の問題がある。一般式 [6] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [11] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0~60モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの解像性能の向上、DOFの拡大、Delay Timeの解消等の点からは 20~50モル%が好ましい。20モル%未満の場合は現像時のコントラスト低下に起因して解像性能の低下、DOFの縮小等があり、60モル%以上ではポリマーの耐熱性低下、現像欠陥等の問題が発生する。一般式 [6] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [13'] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 0~30モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの光透過性の向上、パターン形状の矩形化の点からは 0~15モル%が好ましい。30モル%以上ではポリマーの耐熱性不良、エッチング耐性不良、近接効果の影響拡大、解像性能の低下、Delay Time等の問題が発生する。一般式 [7] で示されるポリマーにおいて、スチレン単位の構成比率は通常 10~30モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストのエッチング耐性保持の点からは 15~25モル%が好ましい。10モル%未満ではレジストのエッチング耐性が著しく低下し、30モル%以上では解像性能の低下、DOFの縮小、近接効果の影響拡大等の問題が発生する。一般式 [7] で示されるポリマーにおいて、上記一般式 [13'''] で示されるモノマー単位の構成比率は通常 5~30モル%であり、何れの場合も本発明の用途には使用可能であるがレジストの解像性能の向上、光透過性の向上、パターン形状の矩形化の点からは 10~15モル%が好ましい。30モル%以上ではポリマーの耐熱性不良、エッチング耐性不良、近接効果の影響拡大、Delay Time等の問題が発生する。一般式 [3] で示されるポリマーの具体例としては、例えばポリ {p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tertブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル}、ポリ {p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tertブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エト

50

シカルボニルオキシスチレン／*p*-1-アクリロイルオキシプロポキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／*p*-1-メタクリロイルオキシエトキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／*p*-1-メタクリロイルオキシプロポキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-テトラヒドロピラニルオキシスチレン／*p*-1-アリールオキシエトキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-ビバロイルオキシスチレン／*p*-1-アリールオキシエトキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-アセチルオキシスチレン／*p*-1-アリールオキシエトキシスチレン)、ポリ (*p*-1-メトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシカルボニルメトキシスチレン／*p*-1-アリールオキシエトキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシプロポキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-ベンゾイルオキシスチレン／*p*-1-アリールオキシエトキシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシプロポキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／*p*-1-アリールオキシエトキシスチレン)、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシプロポキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-テトラヒドロピラニルオキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-イソプトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブチルスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-シクロヘキサシルオキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-アセチルオキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブチルスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-シクロヘキサシルカルボニルオキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシスチレン／*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-tert-ブトキシスチレン／*p*-1-[2-(4-エテニルフエノキシ)

10

20

30

40

50

ン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリルオキシエトキ
 スチレン／メタクリル酸メチル)、ポリ (p-1-エトキシ
 エトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリル
 オキシエトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシ
 ル)、ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロ
 キシスチレン／p-1-アリルオキシエトキシスチレン／ア
 クリル酸イソボルニル)、ポリ (p-1-エトキシエトキシ
 スチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリルオキシエ
 トキシスチレン／アクリル酸アダマンチル)、ポリ (p-
 1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／
 p-1-アリルオキシエトキシスチレン／アクリル酸メバロ
 ラクトニル)、ポリ (p-1-エトキシプロポキシスチレン
 ／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリルオキシエトキシス
 チレン／アクリル酸シクロヘキシル)、ポリ (p-1-メト
 キシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-ア
 リルオキシエトキシスチレン)、ポリ (p-1-メチル-1-
 メトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-
 1-アリルオキシエトキシスチレン)、ポリ (p-1-エトキシ
 プロポキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-ア
 リルオキシエトキシスチレン)、ポリ (p-1-エトキシプロ
 ポキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリル
 オキシエトキシスチレン／アクリル酸イソボルニル)、
 ポリ (p-1-エトキシプロポキシスチレン／p-ヒドロキシ
 スチレン／p-1-アリルオキシエトキシスチレン／アクリ
 ル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-1-イソブトキシエトキシ
 スチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリルオキシエ
 トキシスチレン)、ポリ (p-1-イソブトキシエトキシス
 チレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリルオキシエト
 キシスチレン／アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-1-
 イソブトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン
 ／p-1-アリルオキシエトキシスチレン／アクリル酸メバ
 ロラクトニル)、ポリ (p-1-シクロヘキシルオキシエト
 キシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリルオキ
 シエトキシスチレン)、ポリ (p-1-シクロヘキシルオキ
 シエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1-アリ
 ルオキシエトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシ
 ル)、ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロ
 キシスチレン／p-1- [2- (4-エテニルフェノキシ) エト
 キシ] エトキシスチレン)、ポリ (p-1-エトキシエトキ
 シスチレン／p-ヒドロキシスチレン／p-1- [2- (4-エテ
 ニルフェノキシ) エトキシ] エトキシスチレン／メタク
 リル酸メチル)、ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン
 ／p-ヒドロキシスチレン／p-1- [2- (4-エテニルフェノ
 キシ) エトキシ] エトキシスチレン／アクリル酸 tert-
 ブチル)、ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒ
 ドロキシスチレン／p-1- [2- (4-エテニルフェノキシ)
 エトキシ] エトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシ
 ル)、ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロ
 キシスチレン／p-1- [2- (4-エテニルフェノキシ) エト
 キシ] エトキシスチレン／アクリル酸イソボルニル)、

50

キシスチレン／*p*-1- (4-アリルオキシプトキシ) エトキシ
シスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシシスチレン／
p-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- (4-アリルオキシプトキ
シ) プロポキシシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキ
シスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [4-(4-エテ
ニルオキシフェノキシ) プトキシ] エトキシシスチレ
ン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシシスチレン／*p*-ヒド
ロキシシスチレン／*p*-1- [4-(4-エテニルオキシフェノキシ)
プトキシ] プロポキシシスチレン}、ポリ {*p*-1-エトキシ
エトキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [4-
(4-アリルフエノキシ) プトキシ] エトキシシスチレ
ン}、ポリ {*p*-1-エトキシエトキシシスチレン／*p*-ヒド
ロキシシスチレン／*p*-1- [4-(4-アリルフエノキシ) プトキ
シ] プロポキシシスチレン}、ポリ (*p*-1-エトキシエトキ
シスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1-アクリロイル
オキシエトキシシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエトキ
シスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1-アクリロイル
オキシプロポキシシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエト
キシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1-メタクリ
ロイルオキシエトキシシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシエ
トキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1-メタクリ
ロイルオキシプロポキシシスチレン)、ポリ (*p*-1-エトキシ
エトキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-
(4-エテニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチ
レン／メタクリル酸メチル)、ポリ {*p*-1-エトキシエト
キシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-(4-エ
テニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチレン
／アクリル酸イソボルニル}、ポリ {*p*-1-エトキシエト
キシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-(4-エ
テニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチレン
／アクリル酸アダマンチル}、ポリ {*p*-1-エトキシエト
キシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-(4-エ
テニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチレン
／アクリル酸メバロラクトニル}、ポリ {*p*-1-エトキシ
エトキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-(4-
エテニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチレ
ン／アクリル酸 *tert*-ブチル}、ポリ {*p*-1-エトキシエ
トキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-(4-
エテニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチレ
ン／メタクリル酸シクロヘキシル}、ポリ {*p*-1-エトキシ
エトキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-
(4-エテニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチ
レン／アクリル酸ノルボルニル}、ポリ {*p*-1-エトキシ
プロポキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-
(4-エテニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチ
レン／アクリル酸 *tert*-ブチル}、ポリ {*p*-1-エトキシ
プロポキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレン／*p*-1- [2-
(4-エテニルオキシフェノキシ) エトキシ] エトキシシスチ
レン／アクリル酸 γ -ブチロラクトン-2-イル}、ポリ
{*p*-1-エトキシエトキシシスチレン／*p*-ヒドロキシシスチレ

10

20

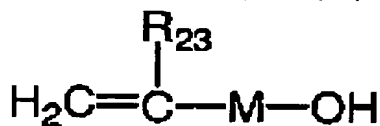
30

40

50

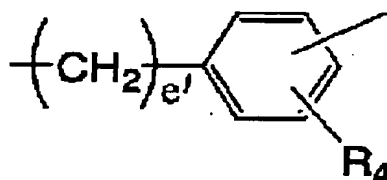
リルオキシエトキシスチレン)、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸メバロラクトニル/p-1-アリルオキシエトキシスチレン)、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル/p-1-アリルオキシエトキシスチレン)、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル/p-1-アリルオキシエトキシスチレン)、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸メバロラクトニル/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル/p-1-[2-(4-エテニルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-(4-アリルオキシプトキシ)エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-(4-アリルオキシプトキシ)プロポキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-[4-(4-エテニルオキシフェノキシ)プトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-[4-(4-エテニルオキシフェノキシ)プトキシ]プロポキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-[4-(4-アリルフェノキシ)プトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-[4-(4-アリルフェノキシ)プトキシ]プロポキシスチレン}、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-アクリロイルオキシエトキシスチレン)、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-アクリロイルオキシプロポキシスチレン)、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-メタクリロイルオキシエトキシスチレン)、ポリ(スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-メタクリロイルオキシプロポキシスチレン)、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル/p-1-[2-(4-エテニルオキシフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル/p-1-[2-(4-エテニルオキシフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン}、ポリ{スチレン/p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル/p-1-[2-(4-エテニルオキシフェノ

キシ)エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {スチレン / p-ヒドロキシスチレン / アクリル酸 tert-ブチル / p-1- [2- (4-アリル-2-メトキシフェノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {スチレン / p-ヒドロキシスチレン / メタクリル酸 tert-ブチル / p-1- [2- (4-アリル-2-メトキシフェノキシ) エトキシ] エトキシスチレン}、ポリ {スチレン / p-ヒドロキシスチレン / アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル / p-1- [2- (4-アリル-2-メトキシフェノキシ) エトキシ] エトキシスチレン} 等



[14]

【0092】 [式中、 R_{23} は前記と同じであり、M は -CO- 又は下記一般式 [15]



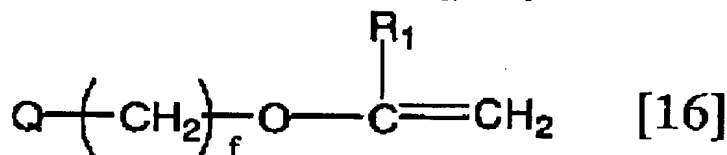
[15]

【0094】 (式中、 R_4 は前記と同じであり、 e' は 0 又は 1 を表す。) である。] で示される不飽和フェノール化合物又は不飽和カルボン化合物と、これに対して

【0093】
【化37】

1 ~ 2 倍モルの下記一般式 [16]

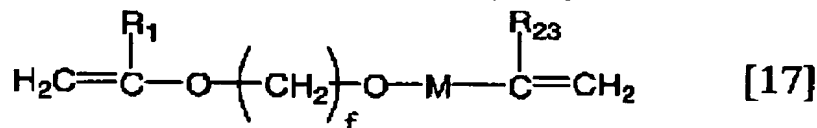
【0095】
【化38】



【0096】 (式中、 R_1 は前記と同じであり、Q はハロゲン原子を表し、f は 1 ~ 4 である。) で示される不飽和ハロゲン化合物とを、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、塩化メチレン、シクロヘキサン等の有機溶剤又はこれ等有機溶剤と水との混合溶剤中、NaOH、KO

H、 CH_3ONa 、 C_2H_5ONa 、NaH、LiH、LiOH、n-BuLi、ピリジン、トリエチルアミン、ピペリジン等の塩基化合物の存在下、0 ~ 100℃ で 0.5 ~ 30 時間攪拌反応させ、反応後は常法に従って処理することにより下記一般式 [17]

【0097】
【化39】



【0098】 (式中、 R_1 、 R_{23} 及び f は前記と同じである。) で示されるエテニルオキシ化合物が得られる。

【0099】 次いでヒドロキシスチレンコポリマー (例えば特開平8-123032号公報、特開平10-48826号公報、特開平10-53621号公報等に記載の方法より得られる。) 又は市販のポリヒドロキシスチレンと上記一般式 [17] で示されるエテニルオキシ化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチ

ルケトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、塩化メチレン、1,2-ジメトキシエタン、エチルエーテル、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の有機溶剤中、適当な触媒 (例えば塩酸、硫酸、リン酸、オキシ塩化燐、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩、クロルスルホン酸・ピリジン塩、10-カンファースルホン酸、トリクロル酢酸等が挙げられる。) の存在下、1

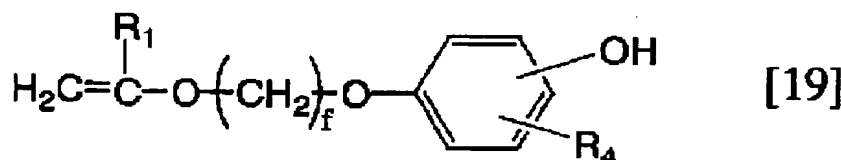
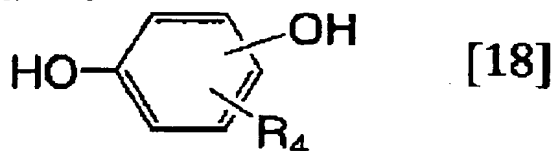
0~100℃で1~30時間反応させ、前記一般式〔8〕で示される官能基を任意の割合で化学的に導入させ、次いで高分子取得法の常法に従って後処理を行い、前記一般式〔3〕、一般式〔5〕、一般式〔6〕又は一般式〔7〕で示されるポリマーを単離する。

b) 方法-2

下記一般式〔18〕

〔0100〕

〔化40〕

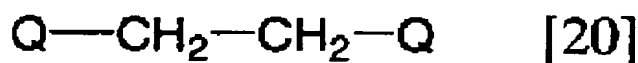


〔0103〕（式中、R₁、R₄及びfは前記と同じである。）で示されるフェノール誘導体を得られる。次に上記一般式〔19〕で示されるフェノール誘導体と、下記

一般式〔20〕

〔0104〕

〔化42〕



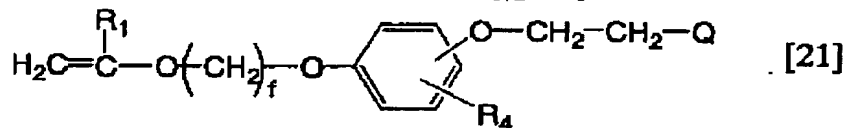
〔0105〕（式中、Qは前記と同じである。）で示されるハロゲン化合物0.5~2倍モルとを、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、塩化メチレン、シクロヘキサン等の有機溶剤又はこれ等有機溶剤と水との混合溶剤又は水中で、NaOH、KOH、CH₃ONa、C₄H₉ONa、NaH、LiH、

LiOH、n-BuLi、ピリジン、トリエチルアミン、ピペリジン等の塩基化合物の存在下、0~100℃で0.5~30時間攪拌反応させ、反応後は常法に従って処理することにより

下記一般式〔21〕

〔0106〕

〔化43〕

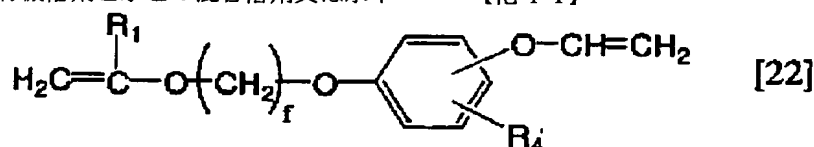


〔0107〕（式中、R₁、R₄、Q及びfは前記と同じ。）で示されるフェノキシアルキルハライド誘導体を得られる。次いで上記一般式〔21〕で示されるフェノキシアルキルハライド誘導体を、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、塩化メチレン、シクロヘキサン等の有機溶剤又はこれ等有機溶剤と水との混合溶剤又は水中

で、NaOH、KOH、CH₃ONa、C₄H₉ONa、NaH、LiH、LiOH、n-BuLi、ピリジン、トリエチルアミン、ピペリジン等の塩基化合物の存在下、0~100℃で0.5~30時間攪拌反応させ、反応後は常法に従って処理することにより下記一般式〔22〕

〔0108〕

〔化44〕



〔0109〕（式中、R₁、R₄及びfは前記と同じ。）

で示されるエテニルオキシ化合物を得られる。更にヒド

ロキシスチレンコポリマー（例えば特開平8-123032号公報、特開平10-48826号公報、特開平10-53621号公報等に記載の方法より得られる。）又は市販のポリヒドロキシスチレンと上記一般式〔22〕で示されるエテニルオキシ化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、塩化メチレン、1,2-ジメトキシエタン、エチルエーテル、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の有機溶剤中、適当な触媒（例えば塩酸、硫酸、リン酸、オキシ塩化

燐、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩、クロルスルホン酸・ピリジン塩、10-カンファースルホン酸、トリクロル酢酸等が挙げられる。）の存在下、10～100℃で1～30時間反応させ、前記一般式〔8〕で示される官能基を任意の割合で化学的に導入させ、次いで高分子取得法の常法に従って後処理を行い、前記一般式〔3〕、一般式〔5〕、一般式〔6〕又は一般式〔7〕で示されるポリマーを単離する。

【0110】この他、例えば特開平2-188,544号公報、特開平3-99,034号公報等に記載された方法でアセトアルデヒドジアリールエーテルから得られた3-エテニルオキシ-1-プロペン（アリールビニルエーテル）と、上記のヒドロキシスチレンコポリマー又は市販のポリヒドロキシスチレンとを上記同様に反応、後処理しても前記一般式〔3〕、一般式〔5〕、一般式〔6〕又は一般式〔7〕で示されるポリマーを単離する事が出来る。本発明のポリマーをレジストに利用する場合、一般式〔5〕で示されるポリマーの好ましい例としては、 R_1 、 R_2 及び R_3 が水素原子であり、 R_4 、 R_7 及び R_8 が夫々独立して炭素数1～6のアルキル基であり、 R_5 が炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アシルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、又は $R'_{10}-CO-O-$ （式中、 R'_{10} は炭素数1～6のアルキル基、置換されていても良いフェニル基である。）であり、 A が $-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O)b-Ar-B-$ 、 $-(CH_2CH_2O)f-Ar-B-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)f-CH_2-$ （式中、 Ar は置換されていても良いフェニル基であり、 B は単結合、 $-O-$ 又は $-(CH_2)e-$ であり、 b 及び f は0又は1であり、 e は1～2である。）であり、 k' は0又は自然数、 $1'$ 、 p' 及び q' は自然数（但し、 $0 \leq k' / k' + 1' + p' + q' \leq 0.60$ 、 $0 < 1' / k' + 1' + p' + q' \leq 0.3$ 、 $0 < q' / k' + 1' + p' + q' \leq 0.40$ である。）であるものが挙げられる。

【0111】一般式〔6〕で示されるポリマーの好ましい例としては、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が夫々独立して水素原子であり、 R_5 、 R_7 及び R_8 が夫々独立して炭素数1～6のアルキル基であり、 A が $-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O)b-Ar-B-$ 、 $-(CH_2CH_2O)f-Ar-B-$

ー、又は $-(CH_2CH_2O)f-CH_2-$ （式中、 Ar は置換されていても良いフェニル基であり、 B は単結合、 $-O-$ 又は $-(CH_2)e-$ であり、 b 及び f は0又は1であり、 e は1～2である。）であり、 Y は炭素数1～7のアルキル基、炭素数7～12の有橋脂環状炭化水素基又はラクトン基であり、 k'' 、 r'' は0又は自然数、 p'' 、 q'' は自然数（但し、 $0 \leq k'' / k'' + r'' + p'' + q'' \leq 0.60$ 、 $0 \leq r'' / k'' + r'' + p'' + q'' \leq 0.30$ 、 $0 < q'' / k'' + r'' + p'' + q'' \leq 0.40$ である。）であるものが挙げられる。

【0112】一般式〔7〕で示されるポリマーの好ましい例としては、 R_1 、 R_2 及び R_3 が夫々独立して水素原子であり、 R_4 が炭素数1～6のアルキル基であり、 A が $-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O)b-Ar-B-$ 、 $-(CH_2CH_2O)f-Ar-B-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)f-CH_2-$ （式中、 Ar は置換されていても良いフェニル基であり、 B は単結合、 $-O-$ 又は $-(CH_2)e-$ であり、 b 及び f は0又は1であり、 e は1～2である。）であり、 Z がtert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基又はメバロラクトニル基を表し、 l'' 、 p'' 、 q'' 及び r'' は自然数である（但し、 $0.10 \leq l'' / l'' + p'' + q'' + r'' \leq 0.30$ であり、 $0 < q'' / l'' + p'' + q'' + r'' \leq 0.40$ であり、且つ $0.05 \leq r'' / l'' + p'' + q'' + r'' \leq 0.30$ である。）であるものが挙げられる。

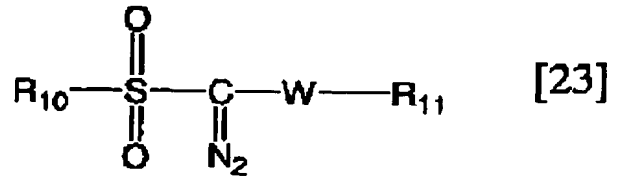
【0113】又、前記一般式〔3〕、一般式〔5〕、一般式〔6〕及び一般式〔7〕で示されるポリマーをレジスト用途として比較した場合、解像性能、近接効果の影響、Delay Time等の点から一般式〔5〕又は一般式〔6〕が好ましく使用されるが、この中でも一般式〔10〕で示される官能基を有する一般式〔11〕で示されるモノマー単位を構成成分として含むポリマーが解像性能、DOF、Delay Time等の点でに有効であり、特に好ましい。一般式〔3〕、一般式〔5〕、一般式〔6〕又は一般式〔7〕で示されるポリマーをレジスト用を利用する場合の平均分子量としては利用可能なものであれば特に限定することなく挙げられるが、好ましい範囲としてはポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定法により求めた重量平均分子量（ M_w ）が通常、3,000～50,000程度、より好ましくは5,000～35,000程度であり、3,000未満の場合は耐熱性不良、近接効果の影響拡大等の問題があり、50,000以上では解像性能の低下、現像欠陥の発生等の問題がある。又、分散度（ M_w/M_n ）は通常1.0～3.0程度、より好ましくは1.0～2.5程度であり、特に好ましくは現像欠陥は発生しない、耐熱性が高い等の点から1.0～1.5程度である。3.0以上では解像性能の低下、現像欠陥の発生等の問題がある。本発明のポリマーをレジスト組成

物として用いる場合は、本発明のポリマー以外に感放射線照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」と略記する。）が他の構成成分として含まれる。これ等の構成成分は溶剤に溶解された状態で使用されるのが一般的である。本発明で用いられる酸発生剤としては、感放射線照射により酸を発生し得る化合物であってレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、特に248.4 nm付近の光透過性が良好でレジスト組成物の高透明性を維持出来るか、露光により248.4 nm付近の光透過性が高められレジスト組成物の高透明性を維持出来るか、又は248.4 nm付近に吸収があるが酸発生効率が非常に高いため微量の添加で効果を発揮する酸発生剤が好ましく挙げられる。その様な本発明において特に好ましい酸発生剤としては、例えば下記一般式〔23〕、一般式〔24〕、一般式〔25〕、一般式〔26〕及び一般式〔27〕で示される化合物が挙げ

られる。

【0114】

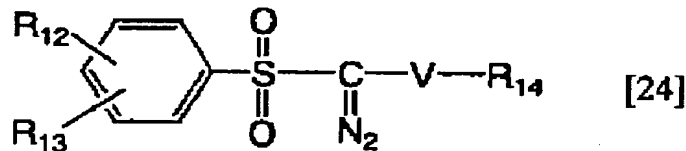
〔化45〕



10 【0115】（式中、 R_{10} 及び R_{11} は夫々独立して炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又はアラルキル基を表し、Wはスルホニル基又はカルボニル基を表す。）

【0116】

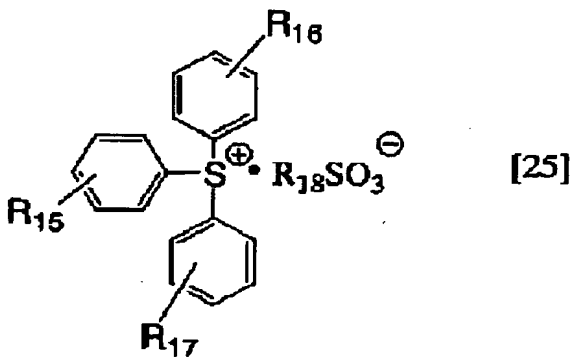
〔化46〕



【0117】（式中、 R_{12} 及び R_{13} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R_{14} は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、又は置換されていても良いフェニル基を表し、Vはスルホニル基又はカルボニル基を表す。）

【0118】

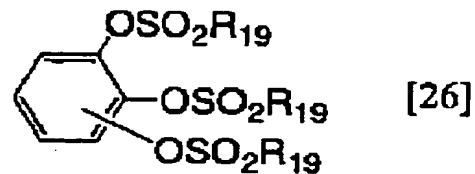
〔化47〕



【0119】（式中、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は夫々独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はtert-ブトキシカルボニルオキシ基を表し、 R_{18} は炭素数1～8の含フッ素アルキル基、置換されていても良いフェニル基、又は10-カンファー基を表す。）

【0120】

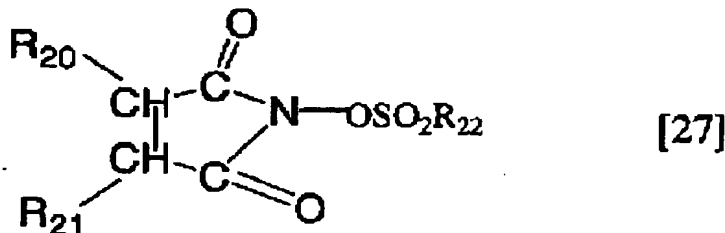
〔化48〕



【0121】（式中、 R_{19} は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～8の含フッ素アルキル基、置換されていても良いフェニル基、又は10-カンファー基を表す。）

【0122】

40 【化49】



【0123】（式中、 R_{20} 及び R_{21} は夫々独立して水素原子、メチル基、エチル基を表し、又、 R_{20} と R_{21} とで芳香環基又は不飽和結合を有する有橋脂環炭化水素基を

形成しても良く、 R_{22} 炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～8の含フッ素アルキル基、置換されていても良いフェニル基、又は10-カンファー基を表す。）

好ましい酸発生剤の具体例を挙げると、一般式〔23〕で示される酸発生剤としては、例えば1-シクロヘキシルスルホニル-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) -3,3-ジメチルブタン-2-オン等が挙げられる。

【0124】一般式〔24〕で示される酸発生剤としては、例えばビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-tert-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-クロルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1- (p-トルエンスルホニル) -3,3-ジメチルブタン-2-オン等が挙げられる。

【0125】一般式〔25〕で示される酸発生剤としては、例えばトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・パーフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-トリリスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-トリリスルホニウム・パーフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-p-トリリスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-トリリスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-トリリスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・パーフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・p-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・パーフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルス

ルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・パーフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルカルボニルオキシフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルカルボニルオキシフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルカルボニルオキシフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート等が挙げられる。

【0126】一般式〔26〕で示される酸発生剤としては、例えば1,2,3-トリス-メタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-トリフルオロメタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-パーフルオロオクタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-パーフルオロブタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-p-トルエンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-10-カンファースルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-トリフルオロアセチルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-メタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-トリフルオロメタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-3-トリス-パーフルオロオクタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-p-トルエンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-パーフルオロブタンスルホニルオキシベンゼン等が挙げられる。

【0127】一般式〔27〕で示される酸発生剤としては、例えばコハク酸イミド・トリフルオロメタンスルホネート、コハク酸イミド・パーフルオロブタンスルホネート、コハク酸イミド・パーフルオロオクタンスルホネート、コハク酸イミド・p-トルエンスルホネート、コハク酸イミド・10-カンファースルホネート、コハク酸イミド・メタンスルホネート、コハク酸イミド・1-メチルエタンスルホネート、コハク酸イミド・ベンゼンスルホネート、ジメチルコハク酸イミド・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチルコハク酸イミド・パーフルオロオクタンスルホネート、ジメチルコハク酸イミド・p-トルエンスルホネート、フタル酸イミド・トリフルオロメタンスルホネート、フタル酸イミド・パーフルオロブタンスルホネート、フタル酸イミド・パーフルオロオクタンスルホネート、フタル酸イミド・p-トルエンスルホネート、フタル酸イミド・10-カンファースルホネート、フタル酸イミド・メタンスルホネート、フタル酸イミド・ベンゼンスルホネート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド・トリフルオロメタンスルホネート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド・パーフルオロブタンスルホネート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド・パーフルオロオクタンスルホネート、5-ノ

ルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド・p-トルエンスルホネート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド・10-カンファースルホネート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド・メタンスルホネート等が挙げられる。

【0128】本発明に係るポリマーをレジストに利用（勿論、既存の化学増幅ポジ型レジストに使用されるポリマーと混合使用も可能である。）する場合、一般式〔3〕、一般式〔5〕、一般式〔6〕及び一般式〔7〕で示されるポリマーから選ばれる1種以上と、一般式〔23〕、一般式〔24〕、一般式〔25〕、一般式〔26〕及び一般式〔27〕で示される酸発生剤から選ばれる1種又は任意の2種以上を組み合わせる事が好ましいが、酸発生剤を2種以上組み合わせて使用する場合の好ましい例としては、248.4 nm付近の光透過性が良好でレジスト組成物の高透明性が維持出来、露光後の加熱処理（PEB）温度依存性が少なく、且つ露光により弱酸を発生する一般式〔23〕で示される酸発生剤と、一定の露光量に対して酸発生効率が高い、又は強酸を発生する一般式〔24〕、一般式〔25〕、一般式〔26〕又は一般式〔27〕で示される酸発生剤とを組み合わせる事がパターンの裾部の形状改善及びスカム除去の点から好ましく、この中、一般式〔23〕で示される酸発生剤と、一般式〔24〕又は／及び一般式〔25〕で示される酸発生剤とを組み合わせる事が特に好ましい。

【0129】即ち、本発明のポリマーを用いたレジスト組成物において酸発生剤を2種以上組み合わせて用いた場合にはレジストパターンの裾部のテールやスカムが解消するという効果を有する。この現象は、特に強い酸を発生する酸発生剤やより酸拡散の大きい酸発生剤がレジストの底部まで均質にポリマーの官能基を脱離させる事が出来るためと考えられる。この観点から、本発明のポリマーを使用したレジスト組成物中の酸発生剤としては一般式〔23〕で示される酸発生剤と、一般式〔24〕、一般式〔25〕、一般式〔26〕又は一般式〔27〕で示される酸発生剤との組み合わせが特に良好な結果を与えるので好ましい。

【0130】また、2種以上の酸発生剤を併用する場合の酸発生剤の構成比率としては、一般式〔23〕で示される酸発生剤100重量部に対して一般式〔24〕、一般式〔26〕又は一般式〔27〕で示される酸発生剤は1～70重量部、好ましくは10～50重量部が挙げられる。

【0131】尚、裾引きやスカムの面で極めて有効な一般式〔25〕で示される酸発生剤を単独で使用する場合、Delay Timeの影響を受けてパターン形状不良や寸法変動の問題を引き起こしやすいが、オーバーコート膜を併用する事により、この問題を克服出来るので本発明のポリマーを使用したレジスト組成物として使用出来る。

【0132】また、上記の本発明のポリマーを使用したレジスト組成物に於いて特に好ましい酸発生剤以外の酸

発生剤として、従来から用いられている種々のトリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩（これ等のオニウム塩の陰イオンとして、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 等が挙げられる。）及びトリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン／トリエタノールアミン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン／アセトアミド等が従来から知られているがこれ等を単独で使用した場合、露光により発生した酸が強酸（ルイス酸）で、揮発性が高いためにDelay Timeの影響を極めて受け易く、又、貯蔵安定性に乏しいため使用出来ない。

【0133】本発明のポリマーをレジスト組成物として利用した場合、未露光部をラジカル的に架橋させる事により、レジストの耐熱性を向上し、エッチング耐性を向上し、近接効果の影響を抑制し、更にパターンラフネスを改善する事が特徴となっている。この架橋反応を引き起こす目的でラジカル発生剤が使用される。

【0134】ラジカル発生剤としては、加熱によりラジカル種が発生するものであれば何れでも良いが、具体的には例えばラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、シクロヘキサノンパーオキサイド等の過酸化物、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、アゾジtert-ブタン等のアゾ化合物等が挙げられるが加熱によりラジカル種を発生するものは何れも本発明には使用出来るのでこれ等に限定されるものではないが架橋に必要な水素引き抜き能力の点から過酸化物がより好ましい。

【0135】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物で用いられる塩基性化合物としては、添加することにより感度の調整が可能なものであれば何れでも良いが、通常、この分野で使用される塩基性化合物、例えば、ポリビニルピリジン、ポリ（ビニルピリジン／メタクリル酸メチル）、ピリジン、ピペリジン、トリベンジルアミン、N-メチル-2-ピロリドン、モノアルキルアミン類

〔アルキル基としては、炭素数1～12である直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的には2-メチルシクロヘキシルアミン、4-tert-シクロヘキシルアミン等が好ましい。〕、ジアルキルアミン類〔アルキル基としては、炭素数1～12である直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的にはジシクロヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン等が好ましい。〕、トリアルキルアミン類〔アルキル基としては、炭素数1～12である直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的にはトリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリエチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、N-メチル-ジ-n-

オクチルアミン、ジメチル-n-ドデシルアミン、トリス(2-エチルヘキシル)アミン等が好ましい。]、モノ、ジ、トリアルカノールアミン類[具体的にはトリエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましい。]、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類[アルキル基としては、炭素数1~12である直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等が好ましい。]等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。上記塩基性化合物は通常単独又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0136】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物で用いられる溶剤としては、本発明のポリマー又は本発明のポリマーを含むポリマー組成物、酸発生剤、ラジカル発生剤、塩基性化合物及び必要に応じて使用される紫外線吸収剤、酸性化合物や界面活性剤等の添加物等とを溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は成膜性が良好で、且つ220~300 nm付近に吸収を有しないものがより好ましい。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸 2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシブタン酸エチル、3-ヒドロキシブタン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、γ-プロピオラクトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。上記溶剤は通常単独又は2種以上組み合わせ使用される。

【0137】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物に於いて、本発明に係るポリマーと酸発生剤の混合比としては、ポリマー100重量部に対して酸発生剤は1~30重量部、好ましくは1~20重量部である。本発明に係るレジスト組成物中のラジカル発生剤の量としては、本発明に係るポリマー100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。本発明に係るレジスト組成物中の塩基性化合物の量としては、本発明に係るポリマー1000重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。又、本発明に係るレジスト組成物中の溶剤の量としては、本発明に係るポリマーと、酸発生剤及びその他の添加物とを溶解した結果、得られるポ

ジ型レジスト組成物を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常、ポリマー1重量部に対して1~20重量部、好ましくは1.5~10重量部である。

【0138】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物は、通常前記の5成分(本発明に係るポリマー又は本発明に係るポリマーを含むポリマー組成物、酸発生剤、ラジカル発生剤、塩基性化合物及び溶剤)を主たる構成成分とするが、この他に形状を矩形にしたり、基板との界面のスカムや裾引きを改善する目的で必要に応じて紫外線吸収剤や酸性化合物が使用される。又、成膜性の向上、ストリーションや濡れ性の改善を目的として界面活性剤を使用しても良い。

【0139】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物に於いて必要に応じて使用される紫外線吸収剤としては、例えば9-ジアゾフルオレノン及びその誘導体、1-ジアゾ-2-テトラロン、2-ジアゾ-1-テトラロン、9-ジアゾ-10-フェナントロン、2,2',4,4'-テトラキス(0-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルオキシ)ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1,2,3-トリス(0-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルオキシ)プロパン、9-(2-メトキシエトキシ)メチルアントラセン、9-(2-エトキシエトキシ)メチルアントラセン、9-(4-メトキシブトキシ)メチルアントラセン、酢酸 9-アントラセンメチル、ジヒドロキシフラバノン、クエルセチン、トリヒドロキシフラバノン、テトラヒドロキシフラバノン、4',6-ジヒドロキシ-2-ナフトベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0140】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物に於いて必要に応じて使用される酸性化合物としては、例えばフタル酸、コハク酸、マロン酸、安息香酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アセチル安息香酸、o-アセチルオキシ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、チオサリチル酸、チオニコチン酸等の有機酸、サリチルアルデヒド、サリチルヒドロキサム酸、コハク酸イミド、フタル酸イミド、サッカリン、アスコルビン酸等が挙げられる。

【0141】又、界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤の他に市販の各種ノニオン系界面活性剤、フッ素含有ノニオン系界面活性剤、フッ素含有カチオン系界面活性剤、フッ素含有アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤

が挙げられる。前記の界面活性剤の中、レジスト膜の成膜性が良好な、例えばフロラード（住友スリーエム(株)商品名）、サーフロン（旭硝子(株)商品名）、ユニダイン（ダイキン工業(株)商品名）、（大日本インキ(株)商品名）、エフトップ（トーケムプロダクツ(株)商品名）等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤が特に好ましい。

【0142】更に、可塑剤として、例えばフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジプロピル等を必要に応じて適宜使用しても良い。

【0143】これ等必要に応じて使用される紫外線吸収剤、酸性化合物、界面活性剤又は可塑剤の本発明に係るレジスト組成物における使用量は、例えばポリマー100重量部に対して、それぞれ0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

【0144】本発明のポリマーを使用したレジスト組成物を用いてパターン形成は、例えば以下の如く行われる。

【0145】本発明に係るポリマーを含むレジスト組成物を、例えばシリコンウェハー等の半導体基板上又は感放射線吸収性被膜（有機系反射防止剤の回転塗布、ベークによる成膜又は無機系反射防止材料のCVD又はスパッタリングによる成膜の何れでも可能）を形成させた半導体基板上に厚さが0.3~2 μ m程度となる様に回転塗布（3層の上層として用いる場合には0.1~0.3 μ m程度）し、これを例えばオープン中で70~150℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~150℃、1~2

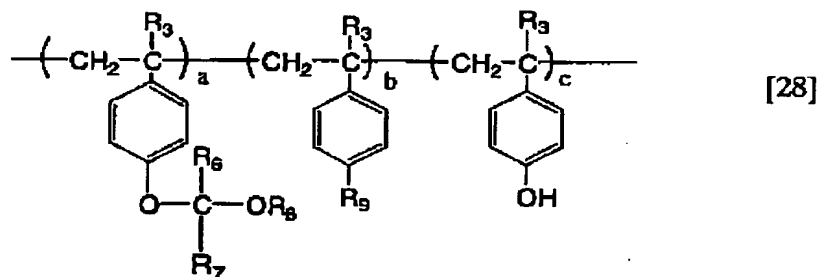
分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、例えば300nm以下の遠紫外線光を露光量1~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で70~150℃、1~2分間ベーク（PEB）する。更に、0.1~5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等の現像液を用い、0.5~3分程度、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。尚、工程の概略を図1に示す。

【0146】上記した如きパターン形成法に於いて用いられる現像液としては、レジスト組成物の溶解性に応じて、露光部と未露光部との溶解度差を大きくさせられる様な適当な濃度のアルカリ水溶液を選択すれば良く、通常0.01~20%の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ水溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む水溶液が挙げられる。

【0147】本発明のレジスト組成物においては、前記の一般式〔1〕で示されるモノマー単位を構成成分とする前記の一般式〔3〕、一般式〔5〕、前記の一般式〔6〕又は前記の一般式〔7〕で示されるポリマー等を単独でポリマー成分として使用するのが一般であるが、更に従来から使用されている下記一般式〔28〕

【0148】

【化50】

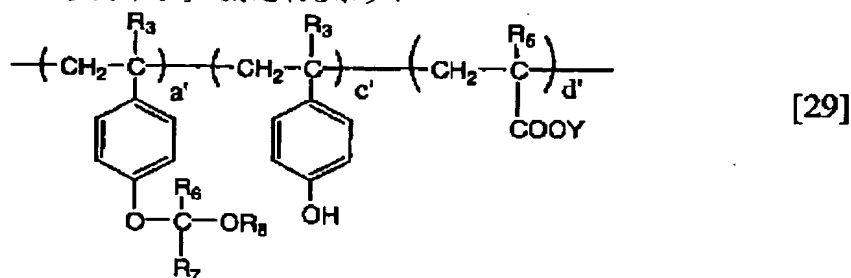


【0149】〔式中、R₃、R₆、R₇、R₈及びR₉は前記と同じであり、a及びbは0又は自然数を表し、cは自然数を表す（但し、0 ≤ a / a+b+c ≤ 0.60であり、0 ≤ b / a+b+c ≤ 0.30である。）〕で示されるポリマ

一、又は下記一般式〔29〕

【0150】

【化51】

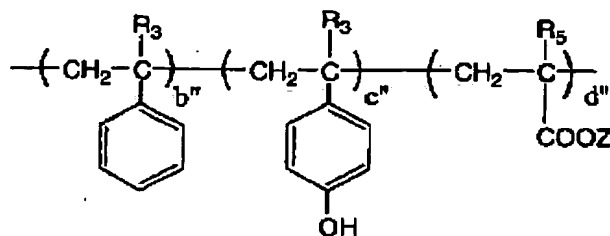


【0151】〔式中、R₃、R₆、R₇、R₈及びYは前記と同じであり、a'及びd'は0又は自然数を表し、c'は自然数を表す（但し、0 ≤ a' / a'+c'+d' ≤ 0.60であり、0 ≤ d' / a'+c'+d' ≤ 0.30である。）〕で示されるポリマー、又は下記一般式〔30〕

d' ≤ 0.60であり、0 ≤ d' / a' + c' + d' ≤ 0.30である。）〕で示されるポリマー、又は下記一般式〔30〕

【0152】

【化52】



[30]

【0153】【式中、 R_3 、 R_5 及び Z は前記と同じであり、 b'' 及び d'' は 0 又は自然数を表し、 c'' は 10
自然数を表す（但し、 $0.1 \leq b'' / b'' + c'' + d'' \leq 0.30$ であり、 $0.005 \leq d'' / b'' + c'' + d'' \leq 0.30$ である。）】で示されるポリマーとそれ
ぞれ混合使用する事もできる。このように混合使用する
ことにより、露光部は酸による脱離が起こる一方、未露
光部は加熱することにより架橋反応が進行するので耐熱
性が飛躍的に向上すると共に現像液に対する溶解性が低
下するため溶解コントラストを大きく出来る。それ故、
従来から使用している上記一般式【28】、一般式【2
9】、又は一般式【30】を用いたレジスト組成物に比
較して解像性能の向上、耐熱性の向上、エッチング耐性
の向上、近接効果の影響抑制及びパターンラフネスの改
善に効果が発揮される。近年のデザインルールの微細化
に伴って必然的に要求されるレジストの薄膜では上記の
効果が特に発揮される。又、本発明に係るポリマーを使
用したレジスト組成物の酸発生剤としては前記一般式
【23】、前記一般式【24】、前記一般式【25】、
前記一般式【26】及び前記一般式【27】で示される
酸発生剤から選ばれる 1 種以上が挙げられ、特に一般式

【式1】

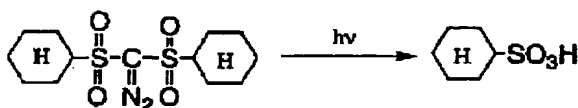
【23】で示される酸発生剤 1 種以上、又は一般式【2
3】で示される酸発生剤と、一般式【24】又は／及び
一般式【25】で示される酸発生剤とを組み合わせ使用
することにより本発明に係るポリマーが有する特徴を
十分に発揮でき、上記課題の解消が可能となったので特
に好ましい。

【0154】本発明のポリマーを使用したレジスト組成
物は遠紫外線光、KrF エキシマレーザ光はもとより、
i 線露光、電子線照射や軟 X 線照射でも酸が発生し、化
学増幅作用される事が確認されている。従って、本発明
のレジスト組成物は化学増幅作用を利用して低露光量の
遠紫外線光、KrF エキシマレーザ光、i 線露光、電子
線照射や軟 X 線照射方法によりパターン形成可能なレジ
スト組成物である。

【0155】本発明のポリマーをレジスト組成物として
使用する場合の作用について具体例で説明すると、先
ず、遠紫外線光、KrF エキシマレーザ光等で露光され
た部位は例えば下記式 1～式 3 で示される光反応に従っ
て酸が発生する。

【0156】

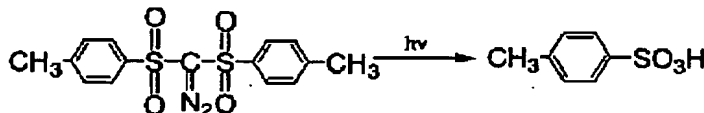
【式1】



【0157】

【式2】

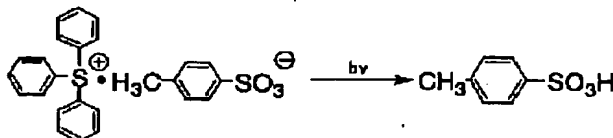
【式2】



【0158】

【式3】

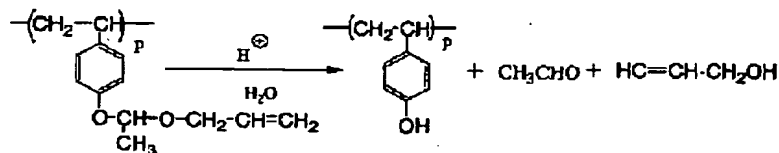
【式3】



【0159】露光工程に続いて加熱処理すると露光部は 50 下記式 4 の反応に従って本発明に係る特定の官能基（式

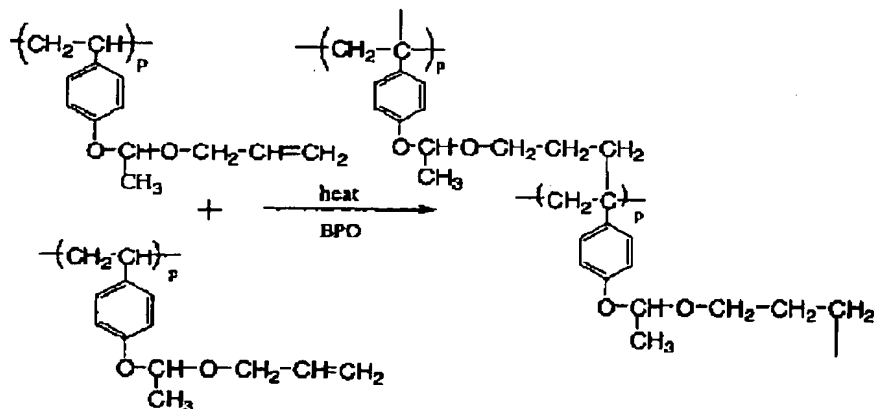
4では1-アリルオキシエトキシ基として例示。)が酸により化学変化を受けてフェノール性水酸基となり、アルカリ可溶性となって、現像の際、現像液に溶出する。この際、架橋基部位は脱離してアルコールになるため、露

【式4】



【0161】他方、未露光部は酸が発生しないため本発明に係る官能基は酸による化学変化を受けず、加熱処理の際にラジカル発生剤の分解に伴って発生したラジカル種に起因して下記式5の反応に従ってポリマー分子内又はポリマー分子間での架橋が起こり、アルカリ現像液により溶解し難くなる。この様に本発明のポリマーを含有するレジスト組成物を用いてパターン形成を行った場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対す

【式5】



【0163】従来から化学増幅型レジストの分野に於いて、架橋されたポリマー及び架橋する事を前提としたポリマーを使用した多くの報告が見られるが何れも露光部と未露光部の選択性が乏しい。具体的には、例えば特開平8-253534号公報、特開平8-305025号公報、特開平10-207066号公報、特開平10-31310号公報、特開平10-265524号公報、特開平11-190904号公報等に開示されている架橋ポリマーを使用した場合は架橋に起因して露光部の保護基脱離が抑制され、現像液に対する溶解性が著しく低下するため、解像性能が低下したり、現像後のスカム残存や現像欠陥の発生等の問題がある。又、ポリマーのフェノール性水酸基にエテニル基やアリル基等の架橋基を懸垂したポリマーが開示されている(例えば、特開平5-265213号公報等)がこれ等を使用した場合は露光部も架橋基が脱離せずに残るため、PEB工程で架橋反応が進み、その結果、十分な解像性が得られない、パターン同士が繋がる等のパターン不良が発生する、スカムや現像欠陥が発生する等の問題がある。この他、複数のエテニルオキシ基を有する架橋性化合物を使用している例【特

光部では架橋は起こらず、現像液に対する溶解速度の低下によるスカムや現像欠陥は発生しない。

【0160】

【式4】

る溶解速度差が極めて大きくなり、解像性能は向上し、DOFは拡大する。しかも従来の化学増幅型レジストと比較した場合、加熱処理の際に未露光部が架橋反応するという特徴があるので形成されたパターンの耐熱性、エッチング耐性、近接効果の影響及びパターンラフネス等のこれまで指摘されてきた課題を全て解消出来た。

【0162】

【式5】

開平9-274320号公報(米国特許第5876900号)】も開示されているが、この場合も未露光部も架橋反応が起こるので現像液に対する溶解性が低下する、スカムや現像欠陥が発生する等の問題を抱えている。これに対して本発明はこれ等の課題を全て解消している。即ち、アセタール基に懸垂した架橋基を利用しているために露光部は酸による脱離反応が進み、架橋基が消失するため加熱処理工程で架橋反応しないので解像性能やDOF等の性能低下はない。一方、未露光部では架橋基が残存しているので加熱処理工程で分子間又は分子内架橋反応が起こり、ネガレジストの露光部と同様な状態になるので耐熱性の向上、エッチング耐性の向上、近接効果の影響抑制やパターンラフネスの改善が可能となった。この結果、未露光部を架橋することで、現状のポリマーを使用したレジストに比較して露光部と未露光部との現像液に対する溶解度差が更に大きくなり、解像性能やDOF等の性能が向上した。又、耐熱性向上、エッチング耐性向上、近接効果の影響抑制及びパターンラフネス改善が可能となった。この特性はレジスト膜が薄膜になるに従って効果が

発揮されるため、今後のデザインルールの微細化に伴って進められるレジスト膜の薄膜化に対して極めて有利なものである。以下に実施例、応用例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。尚、応用例及び比較例で使用される一部のポリマー、酸発生剤、紫外線吸収剤等については、例えば特開平4-211258号公報（米国特許第5350660号、欧州特許第440374号）；特開平8-123032号公報（米国特許第号、欧州特許第号）；特開平10-48826号公報；特開平10-53621号公報；特開平4-210960号公報（米国特許第5216135号、欧州特許第440374号）；特開平5-249682号公報（欧州公開特許第520642号公報）；特開平4-251259号公報；Y. Endo等、Chem. Pharm. Bull., 29 (12) 巻, 3753頁 (1981年)；橋本等、日本化学雑誌, 87(10)巻, 63頁 (1966年)；F. M. Beringer等、J. Am. Chem. Soc., 81巻, 342頁 (1959年)；M. Desbois等、Bull. Chim. Soc. France, 1974巻, 1956頁又はC. D. Beard等、J. Org. Chem., 38巻, 3673頁 (1973年)等に記載の方法で合成した。

【0164】

【実施例】実施例1 ポリ {p-1-[2-(4-アリル-2-メトキシフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン/p-1-エトキシエトキチスチレン/p-ヒドロキシスチレン} の合成

(1) 水酸化カリウム6.7gを、オイゲノール16.4g (0.1モル)を含むトルエン (100ml) 溶液に添加した後、クロロエチルビニルエーテル10.7g (0.1モル)を室温で滴下し、70~80℃で10時間攪拌反応させた。反応液をデカントして得られた有機層を酢酸エチルに希釈し、酢酸エチル層を水洗した後、無水MgSO₄で乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮し、残渣の油状物 (20g) をカラム分離〔充填剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)製商品名)；溶離液：塩化メチレン〕して1-(4-アリル-2-メトキシフェノキシ)-2-エテニルオキシエタン 19.5gを黄色油状物として得た。

¹H NMR δ ppm (CDCl₃) : 3.32 (2H, d, アリルCH₂)、3.83 (3H, s, CH₃O)、4.00~4.04及び4.20~4.24 (各3H, 各m, エテニル及びエチレンCH₂ × 3)、5.03~5.10 (2H, m, アリルCH₂)、5.90~6.00 (1H, m, アリルCH)、6.50~6.55 (1H, m, エテニルCH)、6.70 (1H, s, 芳香環水素)、6.83~6.88 (2H, d, 芳香環水素)。

(2) ポリ (p-ヒドロキシスチレン) [Mw 15000, Mw/Mn 1.12; VP-15000 日本曹達(株)製商品名] 12.0g (0.1モル)を酢酸エチル (120ml)に溶解し、エチルビニルエーテル2.4g (0.03モル)及び上記(1)で得た1-(4-アリル-2-メトキシフェノキシ)-2-エテニルオキシエタン 1.17g (0.005モル)を添加し、p-トルエンスルホン酸触媒下、室温で5時間攪拌反応させた。トリエチルアミンを注入して反応を停止後、溶媒を留去し、残渣をアセ

ポリ [p-1-[2-(4-アリル-2-メトキシフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン

トン50mlに溶解させ、水500ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取し、水洗後減圧乾燥してポリ [p-1-[2-(4-アリル-2-メトキシフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン/p-1-エトキシエトキチスチレン/p-ヒドロキシスチレン] 12.8gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-[2-(4-アリル-2-メトキシフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン単位と、p-1-エトキシエトキシスチレン単位及びp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定及び¹³C NMR測定より約2:31:67であった。又、ポリスチレンを標準としたゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定より得られたポリマーの重量平均分子量 (Mw) は 17500 分散度 (Mw/Mn) は 1.12であった。

【0165】実施例2 ポリ {p-1-[2-(4-アリルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン/p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン} の合成

(1) p-アセトキシスチレンをアルカリ加水分解して得たp-ヒドロキシスチレン 8.4g (0.07モル)をトルエン (50ml)に溶解し、これにクロロエチルビニルエーテル

7.5g (0.07モル)及び水酸化カリウム4.7g (0.08モル)を添加し、60℃で9時間攪拌反応させた。反応後、酢酸エチル (50ml)を注入、希釈し、水洗した。有機層を分取し、無水MgSO₄で乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒留去し、残渣 (10g)をカラム分離〔充填剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)製商品名)；溶離液：塩化メチレン〕して4-(2-エテニルオキシエトキシ)スチレン5.0gを白色結晶として得た。融点：60~62℃。
¹H NMR δ ppm (CDCl₃) : 4.02~4.08及び4.19~4.26 (各3H, 各m, エテニルCH × 2及びエチレンオキシCH₂ × 2)、5.12及び5.60 (各1H, 各d, エテニルCH × 2)、6.50~6.56 (1H, m, エテニルCH)、6.62~6.69 (1H, m, エテニルCH)、6.87 (2H, d, 芳香環水素)、7.33 (2H, d, 芳香環水素)。

(2) ポリ (p-ヒドロキシスチレン) [VP-15000] 12.0g、エチルビニルエーテル2.4g (0.03モル)及び上記(1)で得た4-(2-エテニルオキシエトキシ)スチレン (0.005モル)とを用いて実施例1と同様に行い、ポリ

{p-1-[2-(4-アリルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン/p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン} 12.5gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-[2-(4-アリルフェノキシ)エトキシ]エトキシスチレン単位と、p-1-エトキシエトキシスチレン単位及びp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹H NMR測定及び¹³C NMR測定より約3:33:64であった。Mw 17300, Mw/Mn 1.12 (GPC測定法：ポリスチレン標準)。

【0166】実施例3

下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0167】

／p-I-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン}

[実施例 1 のポリマー]

0.8 g

ポリ (p-I-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 17500 ; Mw/Mn 1.18]

3.2 g

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン

0.16g

ジシクロヘキシルメチルアミン

0.01g

ベンゾイルパーオキシド

0.04g

フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]

0.01g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20.4 g

上記の組成物を溶解し0.2μmのフィルターを通してレジスト組成物とした。図1を用いて上記レジスト組成物を使用したパターン形成方法を説明する。

【0168】シリコンウエハー1に反射防止膜 (DUV-32 ; プリューワー製) を回転塗布し、200℃、60秒間ホットプレートで加熱処理して形成された反射防止膜2上に上記レジスト組成物3を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上でプリベーク後、0.4μm膜厚のレジスト膜を得た (図1a)。次にKrFエキシマレーザステッパ (NA 0.55) を使用して波長、248.4 nmのレーザー光4をマスク5を介して選択的に露光した (図1b)。そして120℃、90秒間ホットプレートでポストベーク

(PEB) 後、アルカリ現像液 (2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) で60秒間現像することにより、レジスト膜の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン3aを得た (図1c)。得られたポジ型パターンは28mJ/cm²の露光量で0.13μmライン アンド スペース (以下、L & Sと略記する。) を矩形形状で解像した。尚、0.15μm L & Sの最適露光量での焦点余裕度 (DOF) は0.8μmであった。

【0169】また、パターンラフネスについても走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、パターンのライン及びパターン側壁の何れも良好であり、スカムも観察されなかった。本発明に係るポリマーを用いたレジスト

ポリ {p-I- [2- (4-アリルフェノキシ) エトキシ] エトキシスチレン／p-I-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン}

[実施例 2 のポリマー]

1.5 g

ポリ (p-I-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)

[Mw 17500 ; Mw/Mn 1.18]

2.5 g

ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン

0.15g

ジフェニル p-トリルスルホニウム・p-トリルエンスルホネート

0.03g

ジシクロヘキシルメチルアミン

0.01g

ベンゾイルパーオキシド

0.02g

フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]

0.01g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20.4 g

上記のレジスト組成物を使用してプリベーク温度を80℃とした以外は応用例1と同様にしてパターン形成を行った。その結果、30mJ/cm²の露光量で0.13μm L & Sを矩形形状で解像した。尚、0.15μm L & SのDOFは0.7μmであった。パターンラフネスも良好であった。又、150℃で加熱処理してもパターン形状は変化せ

組成物の耐熱性を測定するため、上記パターン形成後、120~150℃の範囲で、夫々4分間ホットプレート上でベークし、0.40μm及び0.18μmのL & S形状をSEMでパターン断面を観察した。その結果、150℃で加熱処理した後もパターンの矩形形状は変化せずに耐熱性が高い事が認められた。上記レジスト組成物を用いて露光からPEB迄の時間経過 (PED) に対するパターン寸法の変化を測定したが4時間経過しても0.18μm L & Sの寸法変動はなく、安定であった。又、上記レジスト組成物を用いてシリコンウエハー上で前記と同様にしてパターン形成を行った結果、22 mJ/cm²の露光量で0.13μm L & Sを矩形形状で解像した。尚、0.15μm L & SのDOFは1.0μmであった。更に0.15μm L & Sでのライン密集部のライン寸法と疎部のライン寸法とを測定した結果、その差は±5%の範囲内にあり、近接効果の影響も殆ど受けなかった。更に、上記レジスト組成物は調製して23℃で1ヶ月及び3ヶ月間保管した後、上記同様にして反射防止膜上でパターン形成した結果、同露光量で0.13μm L & Sのポジ型パターンを解像し、0.15μm L & SのDOFは0.8μmであり、貯蔵安定性は良好であった。

実施例 4

下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

ず、高耐熱性が認められた。上記レジスト組成物を用いて露光からPEB迄の時間経過 (PED) に対するパターン寸法の変化を測定したが4時間経過しても0.18μm L & Sの寸法変動はなく、安定であった。又、上記レジスト組成物を用いてシリコンウエハー上で前記と同様にしてパターン形成を行った結果、23mJ/cm²の露光量

61

で $0.13\mu\text{m}$ L & Sを矩形形状で解像した。尚、 $0.15\mu\text{m}$ L & SのDOFは $1.0\mu\text{m}$ であった。近接効果の影響についても $0.15\mu\text{m}$ L & Sでの疎密の寸法差は $\pm 5\%$ の範囲内にあり、近接効果の影響も殆ど受けなかった。更に、上記レジスト組成物は調製して 23°C で1ヶ月及び3ヶ月間保管した後、上記同様にして反射防止膜上でパター

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	4.0 g
ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン	0.16g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.01g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20.4 g

上記のレジスト組成物を使用して実施例3と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $28\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $0.15\mu\text{m}$ L & Sをテーパー形状で解像したが $0.13\mu\text{m}$ L & Sはパターンが潰れて解像出来なかった。尚、 $0.15\mu\text{m}$ L & SのDOFは $0.3\mu\text{m}$ と不十分であった。パターンラフネスについてはパターンのライン及びパターン側壁の何れも不良であった。又、 $120\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で加熱処理したが 120°C でもパターンが潰れて耐熱性が不良であった。又、上記レジスト組成物を用いてシリコンウエハー上で実施例3と同様にしてパターン形成

ポリ(1,4-ビス(1-p-エテニルフェノキシエトキシ)ブタン/p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	0.8 g
ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	3.2 g
ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン	0.16g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.01g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20.4 g

上記のレジスト組成物を使用して実施例3と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $28\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $0.15\mu\text{m}$ L & Sをテーパー形状で解像したが $0.13\mu\text{m}$ L & Sはパターンが潰れて解像出来なかった。尚、 $0.15\mu\text{m}$ L & SのDOFは $0.3\mu\text{m}$ と不十分であった。パターンラフネスについてはパターンのライン及びパターン側壁の何れも不良であり、スカムが確認された。又、耐熱性は 130°C の加熱処理迄はパターン形状は保たれた。又、上記レジスト組成物を用いてシリコンウエハー上で実施例3と同様にしてパターン形成を行った結果、 $24\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $0.14\mu\text{m}$ L & Sを解像したが定在波の影響を受けて不良な形状であった。又、 $0.13\mu\text{m}$ L & Sはパターンが潰れて解像出来なかった。尚、 $0.15\mu\text{m}$ L & SのDOFは $0.6\mu\text{m}$ であった。又、 $0.15\mu\text{m}$ L & Sでの疎密の寸法差については疎部のパターンが潰れたため測定出来ず、近接効果の影響を強く受けた。実施例3、実施例4、比較例1及び比較例2の結果より、本発明に係るポリマーを使用することにより、解像性能の向上、DOFの拡大、パターンラフネスの改善、耐熱性の向上、近接効果の影響抑制等に極めて大きな効果が得られることが判る。

【0171】

62

ン形成した結果、同露光量で $0.13\mu\text{m}$ L & Sのポジ型パターンを解像し、 $0.15\mu\text{m}$ L & SのDOFは $0.7\mu\text{m}$ であり、貯蔵安定性は良好であった。

比較例 1

下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【0170】

を行った結果、 $24\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $0.14\mu\text{m}$ L & Sを解像したが定在波の影響を受けて不良な形状であった。又、 $0.13\mu\text{m}$ L & Sはパターンが潰れて解像出来なかった。尚、 $0.15\mu\text{m}$ L & SのDOFは $0.6\mu\text{m}$ であった。又、 $0.15\mu\text{m}$ L & Sでの疎密の寸法差については疎部のパターンが潰れたため測定出来ず、近接効果の影響を強く受けた。

比較例 2

下記組成から成るレジスト組成物を調製した。

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明のポリマーをレジスト組成物の構成成分として使用した場合、此れ迄使用、又は提案されてきたレジスト組成物がデザインルールの微細化に伴って薄膜になるに従い、顕著になり指摘を受けてきた多くの問題点、具体的には解像性能不足、DOF不足、パターンラフネス不良、耐熱性不足、近接効果の影響抑制不良等の課題に対して夫々に大幅な改善が可能となり、又、PEDや貯蔵安定性も良好で実用化が可能となった。本発明のポリマーに係るレジスト組成物は、 Ti 、 N 、 Si 、 N 等の他の基板上でも優れた性能が確認されており、従来のレジスト組成物で課題となっている基板依存性も改善出来た。従って、本発明は少なくとも半導体産業等における超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。尚、本発明のポリマーに係るレジスト組成物は遠紫外線光、KrFエキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に効果を発揮するが、電子線、軟X線等を利用したパターン形成においても使用が可能である。

【図面の簡単な説明】

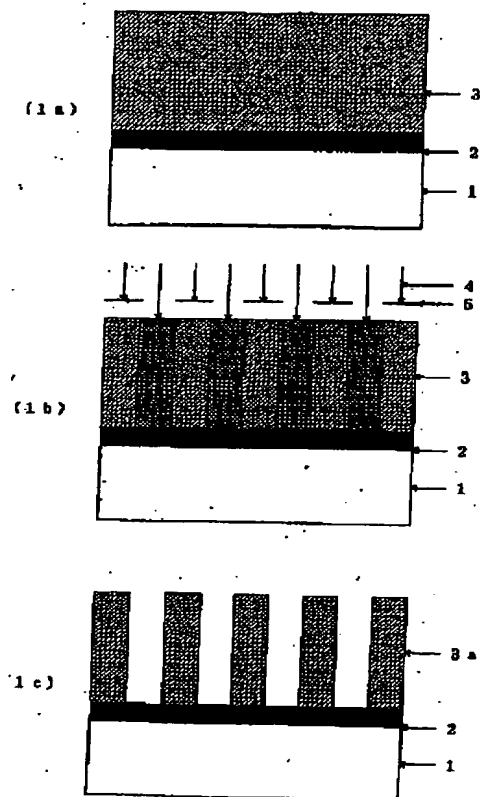
【図1】 図1は、本発明のポリマーに係るレジスト組成物を用いたポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

【符号の説明】

1…シリコン基板、2…反射防止膜、3…レジスト

組成物膜、4…KrFエキシマレーザ光、5…マスク、3a…レジストパターン。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

テーマコード(参考)

502R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB13 CB16 CB17 CB29
CB41 CB55 CB56

4J002 BC041 BC121 BG041 BG051
BG061 BG071 BJ002 EK037
EK047 EK057 EN028 EN068
EN098 EN138 EQ017 ET007
EU028 EU048 EU078 EV216
EV296 FD020 FD050 FD310
GP03 HA05

4J027 AA08 AJ01 AJ06 CA24 CA25
CB03 CB04 CC05 CC06 CC07
CD10

4J100 AB02R AB07Q AB07R AB07T
AE82P AE83P AL02S AL08S
AL75P BA02P BA02T BA04R
BA04T BA05P BA05R BA06R
BA12R BA15R BA20R BA21S
BC07S BC43P BC43T BC53R
CA06 DA01 JA38